

日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE

Hidehito SASAKI, et al. Q75431
SUPPORT FOR LITHOGRAPHIC....
Filing Date: September 10, 2003
DARRYI MEXIC. 2003-663-7909

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 9月13日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-268169

[ST.10/C]:

[JP2002-268169]

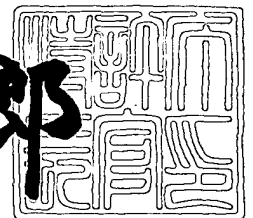
出 願 人
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 4月22日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3029237

【書類名】 特許願

【整理番号】 FF837333

【提出日】 平成14年 9月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41N 3/03
B41N 1/08
G03F 7/00 503

【発明の名称】 平版印刷版用支持体、その製造方法および平版印刷版原
版

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイル
ム株式会社内

【氏名】 佐々木 秀人

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイル
ム株式会社内

【氏名】 堀田 久

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】

【識別番号】 100090217

【弁理士】

【氏名又は名称】 三和 晴子

【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】

【識別番号】 100112645

【弁理士】

【氏名又は名称】 福島 弘薫

【電話番号】 3864-4498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0105042

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版用支持体、その製造方法および平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 種または 2 種以上の二価または多価陽イオンを 0.0001 mol/L 以上 0.02 mol/L 未満の濃度で含有する水溶液による処理を施して得られる平版印刷版用支持体。

【請求項 2】

アルミニウム板に粗面化処理、陽極酸化処理および親水化処理を施した後、請求項 1 に記載の水溶液による処理を施して得られる平版印刷版用支持体。

【請求項 3】

1 種または 2 種以上の二価または多価陽イオンを 0.0001 mol/L 以上 0.02 mol/L 未満の濃度で含有する水溶液により処理することを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項 4】

アルミニウム板に粗面化処理、陽極酸化処理および親水化処理を施した後、請求項 1 に記載の水溶液により処理することを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 または請求項 2 に記載の平版印刷版用支持体上に、画像記録層を設けてなる平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷版用支持体、その製造方法および平版印刷版原版に関し、特に平版印刷版としたときに、耐汚れ性と耐刷性とを両立することができる平版印刷版用支持体、その製造方法およびそれを用いる平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、平版印刷版原版の現像性を向上させるため、陽極酸化処理後の平版印刷版用支持体の表面に、シリケート処理に代表される親水化処理を施すことが知られている。平版印刷版用支持体の表面に親水化処理を施すと、印刷の際、平版印刷版の非画像部に疎水性であるインキが付着しにくくなり、耐汚れ性が向上するのである。

しかし、平版印刷版用支持体の表面に親水化処理を施すと、平版印刷版原版において疎水性である画像記録層と支持体との密着性が低下し、平版印刷版としたときの耐刷性が低下する場合が生じていた。

したがって、平版印刷版としたときの耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れる平版印刷版原版およびそれに用いられる平版印刷版用支持体が望まれている。

【0003】

これに対して、親水化処理を施した表面を、更に、コバルト、ジルコニウム等の重金属を含有する水溶液で処理することにより、耐刷性を向上させる方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、上記方法では、耐刷性は向上するが、耐汚れ性が低下してしまう。

また、砂目立てし、陽極酸化し、親水性化した、放射線感応性被覆を施した平版印刷板を露光し、アルカリ性水溶液中で現像することによって平版印刷版を製造する方法であって、その平版印刷板を、親水性化の後、 0.02 mol/L 以上の濃度の二価または多価陽イオンを含む塩溶液で処理することを特徴とする方法が提案されている（特許文献2参照。）。しかしながら、上記方法では、酸化物の劣化（陽極酸化皮膜の溶解）は抑制されるが、汚れ性が悪化する場合がある。更に、高濃度の塩溶液を用いるため当該塩溶液の処分コストが高くなる。

【0004】

ところで、感熱層中に存在する赤外線吸収剤がその光熱変換作用を発現し露光により発熱し、その熱により感熱層の露光部分がアルカリ可溶化しポジ画像を形成するいわゆるサーマルポジタイプの画像記録層や、その熱によりラジカル発生剤や酸発生剤がラジカルや酸を発生させ、それによりラジカル重合反応や酸架橋反応が進行して不溶化しネガ型画像を形成するサーマルネガタイプの画像記録層といった、赤外線吸収剤を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版は、印刷

中に汚れが発生しやすい。その理由の一つとして、これらの画像記録層に用いられる赤外線吸収剤は、分子量が比較的大きい化合物であるので現像液に溶解しにくく、現像時に平版印刷版の非画像部の表面に吸着しやすいことが挙げられる。

従来、このような赤外線吸収剤を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版においては、上述した耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れる平版印刷版原版を実現することは、特に困難であった。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】 特開平 0 7 - 3 1 4 9 3 7 号公報

【特許文献 2】 特開平 0 5 - 1 1 2 2 7 8 号公報

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

よって、本発明は、平版印刷版としたときの耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れる平版印刷版原版、特に、赤外線吸収剤を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版、およびそれに用いられる平版印刷版用支持体、ならびに、その製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、低濃度の二価または多価陽イオンを含有する水溶液で処理することにより、好ましくは、親水化処理した後に該水溶液で処理することにより得られる平版印刷版用支持体を用いると、平版印刷版としたときの耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れることを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明は、以下の (1) ~ (9) を提供する。

(1) 1 種または 2 種以上の二価または多価陽イオンを 0.0001 mol/L 以上 0.02 mol/L 未満の濃度で含有する水溶液による処理を施して得られる平版印刷版用支持体。

【 0 0 0 9 】

(2) アルミニウム板に粗面化処理、陽極酸化処理および親水化処理を施した後、上記 (1) に記載の水溶液による処理を施して得られる平版印刷版用支持体。

【 0 0 1 0 】

(3) 前記親水化処理がアルカリ金属ケイ酸塩水溶液処理である上記(2)に記載の平版印刷版用支持体。

【 0 0 1 1 】

(4) 1種または2種以上の二価または多価陽イオンを 0.0001mol/L 以上 0.02mol/L 未満の濃度で含有する水溶液により処理することを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【 0 0 1 2 】

(5) アルミニウム板に粗面化処理、陽極酸化処理および親水化処理を施した後、上記(1)に記載の水溶液により処理することを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【 0 0 1 3 】

(6) 前記親水化処理がアルカリ金属ケイ酸塩水溶液処理である上記(5)に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【 0 0 1 4 】

(7) 上記(1)または(2)に記載の平版印刷版用支持体上に、画像記録層を設けてなる平版印刷版原版。

【 0 0 1 5 】

(8) 前記平版印刷版用支持体と前記画像記録層との間に、酸基を有する構成成分とオニウム基を有する構成成分とを有する高分子化合物を含有する中間層を有する上記(7)に記載の平版印刷版原版。

【 0 0 1 6 】

(9) 上記(7)または(8)に記載の平版印刷版原版を露光した後、実質的にアルカリ金属ケイ酸塩を含有しない現像液を用いて現像する平版印刷版の処理方法。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

〔平版印刷版用支持体〕

＜表面処理＞

本発明の平版印刷版用支持体においては、好ましくは、後述するアルミニウム板に表面処理を施すことによって、砂目形状をアルミニウム板の表面に形成させる。本発明の平版印刷版用支持体は、好ましくは、アルミニウム板に陽極酸化処理を施した後、親水化処理および後述する二価または多価陽イオンを含有する水溶液（以下、「陽イオン含有水溶液」という。）処理を順次施して得られるが、この支持体の製造工程は特に限定されず、また、上記各処理以外の各種の工程を含むこともできる。

表面の砂目形状を形成させるための代表的な方法として、

アルミニウム板に機械的粗面化処理、アルカリエッチング処理、酸によるデスマット処理および電解液を用いた電気化学的粗面化処理を順次施す方法、

アルミニウム板に機械的粗面化処理、アルカリエッチング処理、酸によるデスマット処理および異なる電解液を用いた電気化学的粗面化処理を複数回施す方法

アルミニウム板にアルカリエッチング処理、酸によるデスマット処理および電解液を用いた電気化学的粗面化処理を順次施す方法、

アルミニウム板にアルカリエッチング処理、酸によるデスマット処理および異なる電解液を用いた電気化学的粗面化処理を複数回施す方法が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。これらの方法において、前記電気化学的粗面化処理の後、更に、アルカリエッチング処理および酸によるデスマット処理を施してもよい。

以下、表面処理の各工程について、詳細に説明する。

【 0 0 1 8 】

＜機械的粗面化処理＞

機械的粗面化処理は、電気化学的粗面化処理と比較してより安価に、平均波長 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の凹凸のある表面を形成することができるため、粗面化処理の手段として有効である。

機械的粗面化処理方法としては、例えば、アルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目

立てするボールグレイン法、特開平6-135175号公報および特公昭50-40047号公報に記載されているナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法を用いることができる。

また、凹凸面をアルミニウム板に圧接する転写方法を用いることもできる。即ち、特開昭55-74898号、特開昭60-36195号、特開昭60-203496号の各公報に記載されている方法のほか、転写を数回行うことを特徴とする特開平6-55871号公報、表面が弾性であることを特徴とした特願平4-204235号明細書（特開平6-24168号公報）に記載されている方法も適用可能である。

【0019】

また、放電加工、ショットブラスト、レーザー、プラズマエッチング等を用いて、微細な凹凸を食刻した転写ロールを用いて繰り返し転写を行う方法や、微細粒子を塗布した凹凸のある面を、アルミニウム板に接面させ、その上より複数回繰り返し圧力を加え、アルミニウム板に微細粒子の平均直径に相当する凹凸パターンを複数回繰り返し転写させる方法を用いることもできる。転写ロールへ微細な凹凸を付与する方法としては、特開平3-8635号、特開平3-66404号、特開昭63-65017号の各公報等に記載されている公知の方法を用いることができる。また、ロール表面にダイス、バイト、レーザー等を使って2方向から微細な溝を切り、表面に角形の凹凸をつけてもよい。このロール表面には、公知のエッチング処理等を行って、形成させた角形の凹凸が丸みを帯びるような処理を行ってもよい。

また、表面の硬度を上げるために、焼き入れ、ハードクロムメッキ等を行ってもよい。

そのほかにも、機械的粗面化処理としては、特開昭61-162351号公報、特開昭63-104889号公報等に記載されている方法を用いることもできる。

本発明においては、生産性等を考慮して上述したそれぞれの方法を併用することもできる。これらの機械的粗面化処理は、電気化学的粗面化処理の前に行うのが好ましい。

【 0 0 2 0 】

以下、機械的粗面化処理として好適に用いられるブラシグレイン法について説明する。

ブラシグレイン法は、一般に、円柱状の胴の表面に、ナイロン（商標名）、プロピレン、塩化ビニル樹脂等の合成樹脂からなる合成樹脂毛等のブラシ毛を多数植設したローラ状ブラシを用い、回転するローラ状ブラシに研磨剤を含有するスラリー液を噴きかけながら、上記アルミニウム板の表面の一方または両方を擦ることにより行う。上記ローラ状ブラシおよびスラリー液の代わりに、表面に研磨層を設けたローラである研磨ローラを用いることもできる。

ローラ状ブラシを用いる場合、曲げ弾性率が好ましくは 1 0 , 0 0 0 ~ 4 0 , 0 0 0 k g / c m ² 、より好ましくは 1 5 , 0 0 0 ~ 3 5 , 0 0 0 k g / c m ² であり、かつ、毛腰の強さが好ましくは 5 0 0 g 以下、より好ましくは 4 0 0 g 以下であるブラシ毛を用いる。ブラシ毛の直径は、一般的には、0 . 2 ~ 0 . 9 m m である。ブラシ毛の長さは、ローラ状ブラシの外径および胴の直径に応じて適宜決定することができるが、一般的には、1 0 ~ 1 0 0 m m である。

【 0 0 2 1 】

研磨剤は公知の物を用いることができる。例えば、パミストン、ケイ砂、水酸化アルミニウム、アルミナ粉、炭化ケイ素、窒化ケイ素、火山灰、カーボランダム、金剛砂等の研磨剤；これらの混合物を用いることができる。中でも、パミストン、ケイ砂が好ましい。特に、ケイ砂は、パミストンに比べて硬く、壊れにくいので粗面化効率に優れる点で好ましい。

研磨剤の平均粒径は、粗面化効率に優れ、かつ、砂目立てピッチを狭くすることができる点で、3 ~ 5 0 μ m であるのが好ましく、6 ~ 4 5 μ m であるのがより好ましい。

研磨剤は、例えば、水中に懸濁させて、スラリー液として用いる。スラリー液には、研磨剤のほかに、増粘剤、分散剤（例えば、界面活性剤）、防腐剤等を含有させることができる。スラリー液の比重は 0 . 5 ~ 2 であるのが好ましい。

【 0 0 2 2 】

機械的粗面化処理に適した装置としては、例えば、特公昭 5 0 - 4 0 0 4 7 号

公報に記載された装置を挙げることができる。

【 0 0 2 3 】

＜電気化学的粗面化处理＞

電気化学的粗面化处理（以下「電解粗面化处理」ともいう。）には、通常の交流を用いた電気化学的粗面化处理に用いられる電解液を用いることができる。中でも、塩酸または硝酸を主体とする電解液を用いるのが好ましい。

本発明における電解粗面化处理としては、陰極電解処理の前後に酸性溶液中での交番波形電流による第 1 および第 2 の電解処理を行うことが好ましい。陰極電解処理により、アルミニウム板の表面で水素ガスが発生してスマットが生成することにより表面状態が均一化され、その後の交番波形電流による電解処理の際に均一な電解粗面化が可能となる。

この電解粗面化处理は、例えば、特公昭 4 8 - 2 8 1 2 3 号公報および英国特許第 8 9 6, 5 6 3 号明細書に記載されている電気化学的グレイン法（電解グレイン法）に従うことができる。この電解グレイン法は、正弦波形の交流電流を用いるものであるが、特開昭 5 2 - 5 8 6 0 2 号公報に記載されているような特殊な波形を用いて行ってもよい。また、特開平 3 - 7 9 7 9 9 号公報に記載されている波形を用いることもできる。また、特開昭 5 5 - 1 5 8 2 9 8 号、特開昭 5 6 - 2 8 8 9 8 号、特開昭 5 2 - 5 8 6 0 2 号、特開昭 5 2 - 1 5 2 3 0 2 号、特開昭 5 4 - 8 5 8 0 2 号、特開昭 6 0 - 1 9 0 3 9 2 号、特開昭 5 8 - 1 2 0 5 3 1 号、特開昭 6 3 - 1 7 6 1 8 7 号、特開平 1 - 5 8 8 9 号、特開平 1 - 2 8 0 5 9 0 号、特開平 1 - 1 1 8 4 8 9 号、特開平 1 - 1 4 8 5 9 2 号、特開平 1 - 1 7 8 4 9 6 号、特開平 1 - 1 8 8 3 1 5 号、特開平 1 - 1 5 4 7 9 7 号、特開平 2 - 2 3 5 7 9 4 号、特開平 3 - 2 6 0 1 0 0 号、特開平 3 - 2 5 3 6 0 0 号、特開平 4 - 7 2 0 7 9 号、特開平 4 - 7 2 0 9 8 号、特開平 3 - 2 6 7 4 0 0 号、特開平 1 - 1 4 1 0 9 4 号の各公報に記載されている方法も適用できる。また、前述のほかに、電解コンデンサーの製造方法として提案されている特殊な周波数の交番電流を用いて電解することも可能である。例えば、米国特許第 4, 2 7 6, 1 2 9 号明細書および同第 4, 6 7 6, 8 7 9 号明細書に記載されている。

【 0 0 2 4 】

電解槽および電源については、種々提案されているが、米国特許第 4 2 0 3 6 3 7 号明細書、特開昭 5 6 - 1 2 3 4 0 0 号、特開昭 5 7 - 5 9 7 7 0 号、特開昭 5 3 - 1 2 7 3 8 号、特開昭 5 3 - 3 2 8 2 1 号、特開昭 5 3 - 3 2 8 2 2 号、特開昭 5 3 - 3 2 8 2 3 号、特開昭 5 5 - 1 2 2 8 9 6 号、特開昭 5 5 - 1 3 2 8 8 4 号、特開昭 6 2 - 1 2 7 5 0 0 号、特開平 1 - 5 2 1 0 0 号、特開平 1 - 5 2 0 9 8 号、特開昭 6 0 - 6 7 7 0 0 号、特開平 1 - 2 3 0 8 0 0 号、特開平 3 - 2 5 7 1 9 9 号の各公報等に記載されているものを用いることができる。

また、特開昭 5 2 - 5 8 6 0 2 号、特開昭 5 2 - 1 5 2 3 0 2 号、特開昭 5 3 - 1 2 7 3 8 号、特開昭 5 3 - 1 2 7 3 9 号、特開昭 5 3 - 3 2 8 2 1 号、特開昭 5 3 - 3 2 8 2 2 号、特開昭 5 3 - 3 2 8 3 3 号、特開昭 5 3 - 3 2 8 2 4 号、特開昭 5 3 - 3 2 8 2 5 号、特開昭 5 4 - 8 5 8 0 2 号、特開昭 5 5 - 1 2 2 8 9 6 号、特開昭 5 5 - 1 3 2 8 8 4 号、特公昭 4 8 - 2 8 1 2 3 号、特公昭 5 1 - 7 0 8 1 号、特開昭 5 2 - 1 3 3 8 3 8 号、特開昭 5 2 - 1 3 3 8 4 0 号、特開昭 5 2 - 1 3 3 8 4 4 号、特開昭 5 2 - 1 3 3 8 4 5 号、特開昭 5 3 - 1 4 9 1 3 5 号、特開昭 5 4 - 1 4 6 2 3 4 号の各公報等に記載されているもの等も用いることができる。

【 0 0 2 5 】

電解液である酸性溶液としては、硝酸、塩酸のほかに、米国特許第 4, 6 7 1, 8 5 9 号、同第 4, 6 6 1, 2 1 9 号、同第 4, 6 1 8, 4 0 5 号、同第 4, 6 0 0, 4 8 2 号、同第 4, 5 6 6, 9 6 0 号、同第 4, 5 6 6, 9 5 8 号、同第 4, 5 6 6, 9 5 9 号、同第 4, 4 1 6, 9 7 2 号、同第 4, 3 7 4, 7 1 0 号、同第 4, 3 3 6, 1 1 3 号、同第 4, 1 8 4, 9 3 2 号の各明細書等に記載されている電解液を用いることもできる。

【 0 0 2 6 】

酸性溶液の濃度は 0. 0 1 ~ 2. 5 質量%であるのが好ましいが、上記のスマート除去処理での使用を考慮すると、0. 0 5 ~ 1. 0 質量%であるのが特に好ましい。また、液温は 2 0 ~ 8 0 ℃であるのが好ましく、3 0 ~ 6 0 ℃であるのがより好ましい。

【0027】

塩酸または硝酸を主体とする水溶液は、濃度1～100 g/Lの塩酸または硝酸の水溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸イオンを有する硝酸化合物または塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム等の塩酸イオンを有する塩酸化合物の少なくとも一つを1 g/Lから飽和するまでの範囲で添加して使用することができる。また、塩酸または硝酸を主体とする水溶液には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中に含まれる金属が溶解していてもよい。好ましくは、塩酸または硝酸の濃度0.5～2質量%の水溶液にアルミニウムイオンが3～50 g/Lとなるように、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等を添加した液を用いることが好ましい。

【0028】

更に、Cuと錯体を形成しうる化合物を添加して使用することによりCuを多く含有するアルミニウム板に対しても均一な砂目立てが可能になる。Cuと錯体を形成しうる化合物としては、例えば、アンモニア；メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、シクロヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミン、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）等のアンモニアの水素原子を炭化水素基（脂肪族、芳香族等）等で置換して得られるアミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸塩類が挙げられる。また、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等のアンモニウム塩も挙げられる。

温度は10～60℃が好ましく、20～50℃がより好ましい。

【0029】

電気化学的粗面化処理に用いられる交流電源波は、特に限定されず、サイン波、矩形波、台形波、三角波等が用いられるが、矩形波または台形波が好ましく、台形波が特に好ましい。台形波とは、図2に示したものをいう。この台形波において電流がゼロからピークに達するまでの時間（TP）は0.3～3 msecであるのが好ましい。0.3 msec未満であると、アルミニウム板の進行方向と

垂直に発生するチャタマークという処理ムラが発生しやすい。TPが3 msecを超えると、特に硝酸電解液を用いる場合、電解処理で自然発生的に増加するアンモニウムイオン等に代表される電解液中の微量成分の影響を受けやすくなり、均一な砂目立てが行われにくくなる。その結果、平版印刷版としたときの耐汚れ性が低下する傾向にある。

【0030】

台形波交流のduty比は1:2~2:1のものが使用可能であるが、特開平5-195300号公報に記載されているように、アルミニウムにコンダクタロールを用いない間接給電方式においてはduty比が1:1のものが好ましい。

台形波交流の周波数は0.1~120 Hzのものをを用いることが可能であるが、50~70 Hzが設備上好ましい。50 Hzよりも低いと、主極のカーボン電極が溶解しやすくなり、また、70 Hzよりも高いと、電源回路上のインダクタンス成分の影響を受けやすくなり、電源コストが高くなる。ただし、周波数を100~300 Hzとすることにより、小波構造の開口径の標準偏差を0.2以下とすることもできる。

【0031】

電解槽には1個以上の交流電源を接続することができる。主極に対向するアルミニウム板に加わる交流の陽極と陰極との電流比をコントロールし、均一な砂目立てを行うことと、主極のカーボンを溶解することとを目的として、図3に示したように、補助陽極を設置し、交流電流の一部を分流させることが好ましい。図3において、11はアルミニウム板であり、12はラジアルドラムローラであり、13aおよび13bは主極であり、14は電解処理液であり、15は電解液供給口であり、16はスリットであり、17は電解液通路であり、18は補助陽極であり、19aおよび19bはサイリスタであり、20は交流電源であり、40は主電解槽であり、50は補助陽極槽である。整流素子またはスイッチング素子を介して電流値の一部を二つの主電極とは別の槽に設けた補助陽極に直流電流として分流させることにより、主極に対向するアルミニウム板上で作用するアノード反応にあずかる電流値と、カソード反応にあずかる電流値との比を制御することができる。主極に対向するアルミニウム板上で、陽極反応と陰極反応とにあず

かる電気量の比（陰極時電気量／陽極時電気量）は、0.3～0.95であるのが好ましい。

【0032】

電解槽は、縦型、フラット型、ラジアル型等の公知の表面処理に用いる電解槽が使用可能であるが、特開平5-195300号公報に記載されているようなラジアル型電解槽が特に好ましい。電解槽内を通過する電解液は、アルミニウムウェブの進行方向に対して平行であってもカウンターであってもよい。

【0033】

（硝酸電解）

硝酸を主体とする電解液を用いた電気化学的粗面化処理により、平均開口径0.5～5 μ mのピットを形成することができる。ただし、電気量を比較的多くしたときは、電解反応が集中し、5 μ mを超えるハニカムピットも生成する。

このような砂目を得るためには、電解反応が終了した時点でのアルミニウム板のアノード反応にあずかる電気量の総和が、1～1000C/dm²であるのが好ましく、50～300C/dm²であるのがより好ましい。この際の電流密度は20～100A/dm²であるのが好ましい。

また、高濃度または高温の硝酸電解液を用いると、平均開口径0.2 μ m以下の小波構造を形成させることもできる。

【0034】

（塩酸電解）

塩酸はそれ自身のアルミニウム溶解力が強いので、わずかな電解を加えるだけで表面に微細な凹凸を形成させることが可能である。この微細な凹凸は、平均開口径が0.01～0.2 μ mであり、アルミニウム板の表面の全面に均一に生成する。このような砂目を得るためには電解反応が終了した時点でのアルミニウム板のアノード反応にあずかる電気量の総和が、1～100C/dm²であるのが好ましく、20～70C/dm²であるのがより好ましい。この際の電流密度は20～50A/dm²であるのが好ましい。

【0035】

このような塩酸を主体とする電解液での電気化学的粗面化処理では、アノード

反応にあずかる電気量の総和を $400 \sim 1000 \text{ C/dm}^2$ と大きくすることでクレーター状の大きなうねりを同時に形成することも可能である。この場合は平均開口径 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ のクレーター状のうねりに重畳して平均開口径 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の微細な凹凸が全面に生成する。

【0036】

本発明においては、第1の電解粗面化処理として、上述した硝酸を主体とする電解液を用いた電解粗面化処理（硝酸電解）を行い、第2の電解粗面化処理として、上述した塩酸を主体とする電解液を用いた電解粗面化処理（塩酸電解）を行うのが好ましい。

【0037】

上記の硝酸、塩酸等の電解液中で行われる第1および第2の電解粗面化処理の間に、アルミニウム板は陰極電解処理を行うことが好ましい。この陰極電解処理により、アルミニウム板表面にスマットが生成するとともに、水素ガスが発生してより均一な電解粗面化処理が可能となる。この陰極電解処理は、酸性溶液中で陰極電気量が好ましくは $3 \sim 80 \text{ C/dm}^2$ 、より好ましくは $5 \sim 30 \text{ C/dm}^2$ で行われる。陰極電気量が 3 C/dm^2 未満であると、スマット付着量が不足する場合があります、また、 80 C/dm^2 を超えると、スマット付着量が過剰となる場合があります、いずれも好ましくない。また、電解液は上記第1および第2の電解粗面化処理で使用する溶液と同一であっても異なってもよい。

【0038】

<アルカリエッチング処理>

アルカリエッチング処理は、上記アルミニウム板をアルカリ溶液に接触させることにより、表層を溶解する処理である。

【0039】

電解粗面化処理より前に行われるアルカリエッチング処理は、機械的粗面化処理を行っていない場合には、前記アルミニウム板（圧延アルミ）の表面の圧延油、汚れ、自然酸化皮膜等を除去することを目的として、また、既に機械的粗面化処理を行っている場合には、機械的粗面化処理によって生成した凹凸のエッジ部分を溶解させ、急峻な凹凸を滑らかなうねりを持つ表面に変えることを目的とし

て行われる。

【0040】

アルカリエッチング処理の前に機械的粗面化処理を行わない場合、エッチング量は、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましく、 $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ であるのがより好ましい。エッチング量が 0.1 g/m^2 未満であると、表面の圧延油、汚れ、自然酸化皮膜等が残存する場合があるため、後段の電解粗面化処理において均一なピット生成ができずムラが発生してしまう場合がある。一方、エッチング量が $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であると、表面の圧延油、汚れ、自然酸化皮膜等の除去が十分に行われる。上記範囲を超えるエッチング量とするのは、経済的に不利となる。

【0041】

アルカリエッチング処理の前に機械的粗面化処理を行う場合、エッチング量は、 $3 \sim 20 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましく、 $5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ であるのがより好ましい。エッチング量が 3 g/m^2 未満であると、機械的粗面化処理等によって形成された凹凸を平滑化できない場合があり、後段の電解処理において均一なピット形成ができない場合がある。また、印刷時に汚れが劣化する場合がある。一方、エッチング量が 20 g/m^2 を超えると、凹凸構造が消滅してしまう場合がある。

【0042】

電解粗面化処理の直後に行うアルカリエッチング処理は、酸性電解液中で生成したスマットを溶解させることと、電解粗面化処理により形成されたピットのエッジ部分を溶解させることを目的として行われる。

電解粗面化処理で形成されるピットは電解液の種類によって異なるためにその最適なエッチング量も異なるが、電解粗面化処理後に行うアルカリエッチング処理のエッチング量は、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましい。硝酸電解液を用いた場合、塩酸電解液を用いた場合よりもエッチング量は多めに設定する必要がある。

電解粗面化処理が複数回行われる場合には、それぞれの処理後に、必要に応じてアルカリエッチング処理を行うことができる。

【0043】

アルカリ溶液に用いられるアルカリとしては、例えば、カセイアルカリ、アルカリ金属塩が挙げられる。具体的には、カセイアルカリとしては、例えば、カセイソーダ、カセイカリが挙げられる。また、アルカリ金属塩としては、例えば、メタケイ酸ソーダ、ケイ酸ソーダ、メタケイ酸カリ、ケイ酸カリ等のアルカリ金属ケイ酸塩；炭酸ソーダ、炭酸カリ等のアルカリ金属炭酸塩；アルミン酸ソーダ、アルミン酸カリ等のアルカリ金属アルミン酸塩；グルコン酸ソーダ、グルコン酸カリ等のアルカリ金属アルドロン酸塩；第二リン酸ソーダ、第二リン酸カリ、第三リン酸ソーダ、第三リン酸カリ等のアルカリ金属リン酸水素塩が挙げられる。中でも、エッチング速度が速い点および安価である点から、カセイアルカリの溶液、および、カセイアルカリとアルカリ金属アルミン酸塩との両者を含有する溶液が好ましい。特に、カセイソーダの水溶液が好ましい。

【0044】

アルカリ溶液の濃度は、エッチング量に応じて決定することができるが、1～50質量%であるのが好ましく、10～35質量%であるのがより好ましい。アルカリ溶液中にアルミニウムイオンが溶解している場合には、アルミニウムイオンの濃度は、0.01～10質量%であるのが好ましく、3～8質量%であるのがより好ましい。アルカリ溶液の温度は20～90℃であるのが好ましい。処理時間は1～120秒であるのが好ましい。

【0045】

アルミニウム板をアルカリ溶液に接触させる方法としては、例えば、アルミニウム板をアルカリ溶液を入れた槽の中を通過させる方法、アルミニウム板をアルカリ溶液を入れた槽の中に浸せきさせる方法、アルカリ溶液をアルミニウム板の表面に噴きかける方法が挙げられる。

【0046】

<デスマット処理>

電解粗面化処理またはアルカリエッチング処理を行った後、表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗い（デスマット処理）が行われる。用いられる酸としては、例えば、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ化水素酸、ホウ

フッ化水素酸が挙げられる。

上記デスマット処理は、例えば、上記アルミニウム板を塩酸、硝酸、硫酸等の濃度0.5～30質量%の酸性溶液（アルミニウムイオン0.01～5質量%を含有する。）に接触させることにより行う。アルミニウム板を酸性溶液に接触させる方法としては、例えば、アルミニウム板を酸性溶液を入れた槽の中を通過させる方法、アルミニウム板を酸性溶液を入れた槽の中に浸せきさせる方法、酸性溶液をアルミニウム板の表面に噴きかける方法が挙げられる。

デスマット処理においては、酸性溶液として、上述した電解粗面化処理において排出される硝酸を主体とする水溶液もしくは塩酸を主体とする水溶液の廃液、または、後述する陽極酸化処理において排出される硫酸を主体とする水溶液の廃液を用いることができる。

デスマット処理の液温は、25～90℃であるのが好ましい。また、処理時間は、1～180秒であるのが好ましい。デスマット処理に用いられる酸性溶液には、アルミニウムおよびアルミニウム合金成分が溶け込んでいてもよい。

【0047】

<陽極酸化処理>

以上のように処理されたアルミニウム板には、更に、陽極酸化処理が施される。陽極酸化処理はこの分野で従来行われている方法で行うことができる。この場合、例えば、硫酸濃度50～300g/Lで、アルミニウム濃度5質量%以下の溶液中で、アルミニウム板を陽極として通電して陽極酸化皮膜を形成させることができる。陽極酸化処理に用いられる溶液としては、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸、アミドスルホン酸等を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0048】

この際、少なくともアルミニウム板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分が電解液中に含まれていても構わない。更には、第2、第3の成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、第3の成分としては、例えば、Na、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオン；アンモニウムイオン等の陽イオン；硝酸イオン、炭酸イ

オン、塩化物イオン、リン酸イオン、フッ化物イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、ホウ酸イオン等の陰イオンが挙げられ、0～10000 ppm程度の濃度で含まれていてもよい。

【0049】

陽極酸化処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液濃度1～80質量%、液温5～70℃、電流密度0.5～60 A/dm²、電圧1～100 V、電解時間15秒～50分であるのが適当であり、所望の陽極酸化皮膜量となるように調整される。

【0050】

また、特開昭54-81133号、特開昭57-47894号、特開昭57-51289号、特開昭57-51290号、特開昭57-54300号、特開昭57-136596号、特開昭58-107498号、特開昭60-200256号、特開昭62-136596号、特開昭63-176494号、特開平4-176897号、特開平4-280997号、特開平6-207299号、特開平5-24377号、特開平5-32083号、特開平5-125597号、特開平5-195291号の各公報等に記載されている方法を使用することもできる。

【0051】

中でも、特開昭54-12853号公報および特開昭48-45303号公報に記載されているように、電解液として硫酸溶液を用いるのが好ましい。電解液中の硫酸濃度は、10～300 g/L (1～30質量%)であるのが好ましく、また、アルミニウムイオン濃度は、1～25 g/L (0.1～2.5質量%)であるのが好ましく、2～10 g/L (0.2～1質量%)であるのがより好ましい。このような電解液は、例えば、硫酸濃度が50～200 g/Lである希硫酸に硫酸アルミニウム等を添加することにより調製することができる。

【0052】

硫酸を含有する電解液中で陽極酸化処理を行う場合には、アルミニウム板と対極との間に直流を印加してもよく、交流を印加してもよい。

アルミニウム板に直流を印加する場合においては、電流密度は、1～60 A/

$d\text{ m}^2$ であるのが好ましく、 $5 \sim 40\text{ A} / d\text{ m}^2$ であるのがより好ましい。

連続的に陽極酸化処理を行う場合には、アルミニウム板の一部に電流が集中していわゆる「焼け」が生じないように、陽極酸化処理の開始当初は、 $5 \sim 10\text{ A} / \text{m}^2$ の低電流密度で電流を流し、陽極酸化処理が進行するにつれ、 $30 \sim 50\text{ A} / d\text{ m}^2$ またはそれ以上に電流密度を増加させるのが好ましい。

連続的に陽極酸化処理を行う場合には、アルミニウム板に、電解液を介して給電する液給電方式により行うのが好ましい。

このような条件で陽極酸化処理を行うことによりポア（マイクロポア）と呼ばれる孔を多数有する多孔質皮膜が得られるが、通常、その平均ポア径は $5 \sim 50\text{ nm}$ 程度であり、平均ポア密度は $300 \sim 800\text{ 個} / \mu\text{ m}^2$ 程度である。

【 0 0 5 3 】

陽極酸化皮膜の量は $1 \sim 5\text{ g} / \text{m}^2$ であるのが好ましい。 $1\text{ g} / \text{m}^2$ 未満であると版に傷が入りやすくなり、一方、 $5\text{ g} / \text{m}^2$ を超えると製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利となる。陽極酸化皮膜の量は、 $1.5 \sim 4\text{ g} / \text{m}^2$ であるのがより好ましい。また、アルミニウム板の中央部と縁部近傍との間の陽極酸化皮膜量の差が $1\text{ g} / \text{m}^2$ 以下になるように行うのが好ましい。

【 0 0 5 4 】

陽極酸化処理に用いられる電解装置としては、特開昭48-26638号、特開昭47-18739号、特公昭58-24517号の各公報等に記載されているものを用いることができる。

中でも、図4に示す装置が好適に用いられる。図4は、アルミニウム板の表面を陽極酸化処理する装置の一例を示す概略図である。陽極酸化処理装置410において、アルミニウム板416は、図4中矢印で示すように搬送される。電解液418が貯溜された給電槽412にてアルミニウム板416は給電電極420によって（+）に荷電される。そして、アルミニウム板416は、給電槽412においてローラ422によって上方に搬送され、ニップローラ424によって下方に方向変換された後、電解液426が貯溜された電解処理槽414に向けて搬送され、ローラ428によって水平方向に方向転換される。ついで、アルミニウム板416は、電解電極430によって（-）に荷電されることにより、その表面

に陽極酸化皮膜が形成され、電解処理槽 4 1 4 を出たアルミニウム板 4 1 6 は後工程に搬送される。前記陽極酸化処理装置 4 1 0 において、ローラ 4 2 2、ニップローラ 4 2 4 およびローラ 4 2 8 によって方向転換手段が構成され、アルミニウム板 4 1 6 は、給電槽 4 1 2 と電解処理槽 4 1 4 との槽間部において、前記ローラ 4 2 2、4 2 4 および 4 2 8 により、山型および逆 U 字型に搬送される。給電電極 4 2 0 と電解電極 4 3 0 とは、直流電源 4 3 4 に接続されている。

【 0 0 5 5 】

図 4 の陽極酸化処理装置 4 1 0 の特徴は、給電槽 4 1 2 と電解処理槽 4 1 4 とを 1 枚の槽壁 4 3 2 で仕切り、アルミニウム板 4 1 6 を槽間部において山型および逆 U 字型に搬送したことにある。これによって、槽間部におけるアルミニウム板 4 1 6 の長さを最短にすることができる。よって、陽極酸化処理装置 4 1 0 の全体長を短くできるので、設備費を低減することができる。また、アルミニウム板 4 1 6 を山型および逆 U 字型に搬送することによって、各槽 4 1 2 および 4 1 4 の槽壁にアルミニウム板 4 1 6 を通過させるための開口部を形成する必要がなくなる。よって、各槽 4 1 2 および 4 1 4 内の液面高さを必要レベルに維持するのに要する送液量を抑えることができるので、稼働費を低減することができる。

【 0 0 5 6 】

<封孔処理>

本発明においては、必要に応じて陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアを封じる封孔処理を行ってもよい。封孔処理は、沸騰水処理、熱水処理、蒸気処理、ケイ酸ソーダ処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等の公知の方法に従って行うことができる。例えば、特公昭 5 6 - 1 2 5 1 8 号公報、特開平 4 - 4 1 9 4 号公報、特願平 4 - 3 3 9 5 2 号明細書（特開平 5 - 2 0 2 4 9 6 号公報）、特願平 4 - 3 3 9 5 1 号明細書（特開平 5 - 1 7 9 4 8 2 号公報）等に記載されている装置および方法で封孔処理を行ってもよい。

【 0 0 5 7 】

<親水化処理>

本発明においては、上述したようにしてアルミニウム板に粗面化処理、陽極酸化処理その他の必要に応じて行われる処理を施した後、親水化処理および後述す

る陽イオン含有水溶液処理を順次施すのが好ましい。

親水化処理としては、例えば、米国特許第2, 946, 638号明細書に記載されているフッ化ジルコニウム酸カリウム処理、米国特許第3, 201, 247号明細書に記載されているホスホモリブデート処理、英国特許第1, 108, 559号に記載されているアルキルチタネート処理、独国特許第1, 091, 433号明細書に記載されているポリアクリル酸処理、独国特許第1, 134, 093号明細書および英国特許第1, 230, 447号明細書に記載されているポリビニルホスホン酸処理、特公昭44-6409号公報に記載されているホスホン酸処理、米国特許第3, 307, 951号明細書に記載されているフィチン酸処理、特開昭58-16893号公報および特開昭58-18291号公報に記載されている親油性有機高分子化合物と2価の金属との塩による処理、米国特許第3, 860, 426号明細書に記載されているように、水溶性金属塩（例えば、酢酸亜鉛）を含む親水性セルロース（例えば、カルボキシメチルセルロース）の下塗層を設ける処理、特開昭59-101651号公報に記載されているスルホ基を有する水溶性重合体を下塗りする処理が挙げられる。

【0058】

また、特開昭62-019494号公報に記載されているリン酸塩、特開昭62-033692号公報に記載されている水溶性エポキシ化合物、特開昭62-097892号公報に記載されているリン酸変性デンプン、特開昭63-056498号公報に記載されているジアミン化合物、特開昭63-130391号公報に記載されているアミノ酸の無機または有機酸、特開昭63-145092号公報に記載されているカルボキシ基またはヒドロキシ基を含む有機ホスホン酸、特開昭63-165183号公報に記載されているアミノ基とホスホン酸基を有する化合物、特開平2-316290号公報に記載されている特定のカルボン酸誘導体、特開平3-215095号公報に記載されているリン酸エステル、特開平3-261592号公報に記載されている1個のアミノ基とリンの酸素酸基1個を持つ化合物、特開平3-215095号公報に記載されているリン酸エステル、特開平5-246171号公報に記載されているフェニルホスホン酸等の脂肪族または芳香族ホスホン酸、特開平1-307745号公報に記載されている

チオサリチル酸のようなS原子を含む化合物、特開平4-282637号公報に記載されているリンの酸素酸のグループを持つ化合物等を用いた下塗りによる処理も挙げられる。

更に、特開昭60-64352号公報に記載されている酸性染料による着色を行うこともできる。

【0059】

また、ケイ酸ソーダ、ケイ酸カリ等のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液を用いるアルカリ金属ケイ酸塩処理、親水性ビニルポリマーまたは親水性化合物を塗布して親水性の下塗層を形成させる方法等も好適に挙げられる。中でも、アルカリ金属ケイ酸塩処理が特に好ましい。

【0060】

アルカリ金属ケイ酸塩処理は、米国特許第2,714,066号明細書および米国特許第3,181,461号明細書に記載されている方法および手順に従って行うことができる。

本発明においては、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液の濃度は、特に限定されないが、好ましくは0.6質量%以上、より好ましくは0.8質量%以上とし、また、好ましくは5.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下とする。上記範囲であると、画像記録層として赤外線吸収剤を含有する画像記録層を用いた場合であっても、平版印刷版としたときの耐汚れ性が優れたものとなる。

【0061】

アルカリ金属ケイ酸塩は、特に限定されず、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を適当量含有していてもよい。

また、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液は、アルカリ土類金属塩または4族（第IV A族）金属塩を含有していてもよい。アルカリ土類金属塩としては、例えば、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウム等の硝酸塩；硫酸塩；塩酸塩；リン酸塩；酢酸塩；シュウ酸塩；ホウ酸塩が挙げられる。4族（第IV A族）金属塩としては、例えば、四塩化チタン、三塩化チタン、

フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムが挙げられる。これらのアルカリ土類金属塩および4族（第IV A族）金属塩は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【 0 0 6 2 】

アルカリ金属ケイ酸塩処理は、粗面化処理、陽極酸化処理その他の必要に応じて行われる処理を施したアルミニウム板を、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液に接触させることにより行う。アルミニウム板をアルカリ金属ケイ酸塩水溶液に接触させる方法は、特に限定されず、例えば、アルミニウム板を上記水溶液を入れた槽の中を通過させる方法、アルミニウム板を上記水溶液を入れた槽の中に浸せきさせる方法、上記水溶液をアルミニウム板の表面に噴きかける方法が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

アルカリ金属ケイ酸塩水溶液による親水化処理の諸条件は、特に限定されないが、液温は10～80℃であるのが好ましく、15～50℃であるのがより好ましく、また、処理時間は1～100秒であるのが好ましく、5～20秒であるのがより好ましい。

【 0 0 6 4 】

アルカリ金属ケイ酸塩処理によって吸着するSi量は蛍光X線分析装置により測定することができ、その吸着量は約1.0～15.0 mg/m²であるのが好ましく、2.5～5.0 mg/m²であるのがより好ましい。

このアルカリ金属ケイ酸塩処理により、平版印刷版用支持体の表面のアルカリ現像液に対する耐溶解性向上の効果が得られ、アルミニウム成分の現像液中への溶出が抑制されて、現像液の疲労に起因する現像カスの発生を低減することができる。

【 0 0 6 5 】

また、親水性の下塗層の形成による親水化処理は、特開昭59-101651号公報および特開昭60-149491号公報に記載されている条件および手順に従って行うこともできる。

この方法に用いられる親水性ビニルポリマーとしては、例えば、ポリビニルス

ルホン酸、スルホ基を有する p -スチレンスルホン酸等のスルホ基含有ビニル重合性化合物と（メタ）アクリル酸アルキルエステル等の通常のビニル重合性化合物との共重合体が挙げられる。また、この方法に用いられる親水性化合物としては、例えば、 $-NH_2$ 基、 $-COOH$ 基およびスルホ基からなる群から選ばれる少なくとも一つを有する化合物が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

＜陽イオン含有水溶液処理＞

陽イオン含有水溶液処理は、アルミニウム板を、陽イオン含有水溶液に接触させることにより行う。アルミニウム板を陽イオン含有水溶液に接触させる方法は、特に限定されず、例えば、アルミニウム板を上記水溶液を入れた槽の中を通過させる方法、アルミニウム板を上記水溶液を入れた槽の中に浸せきさせる方法、上記水溶液をアルミニウム板の表面に噴きかける方法が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

陽イオン含有水溶液処理に用いられる陽イオン含有水溶液は、陽イオンを含有する水溶液体であれば、特に限定されず、例えば、水溶液、水懸濁液が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

陽イオン含有水溶液に含まれる陽イオンは、周期律表第 2 族～第 16 族の各元素の陽イオンが挙げられる。

二価または多価陽イオンは、特に限定されず、例えば、周期律表第 2 族のアルカリ土類金属の Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Ra ；同第 3 族の Sc 、 Y 、希土類（ La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu ）、アクチノイド類；同第 4 族の Ti 、 Zr 、 Hf ；同第 5 族の V 、 Nb 、 Ta ；同第 6 族の Cr 、 Mo 、 W ；同第 7 族の Mn 、 Tc 、 Re ；同第 8 族の Fe 、 Ru 、 Os ；同第 9 族の Co 、 Rh 、 Ir ；同第 10 族の Ni 、 Pd 、 Pt ；同第 11 族の Cu 、 Ag 、 Au ；同第 12 族の Zn 、 Cd 、 Hg ；同第 13 族の Al 、 Ga 、 In 、 Tl ；同第 14 族の Sn 、 Pb ；同第 15 族の Sb 、 Bi ；同第 16 族の Te 、 Po 等の陽イオンが挙げられる。これらの陽イオンは、それらがとることができるイオン価の各イオンを含む。

これらの陽イオンは、単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0069】

陽イオン含有水溶液の調製方法は、特に限定されず、例えば、従来公知の方法を用いて、陽イオンを生じさせる塩化合物（以下、「塩化合物」という。）を水等の液体に溶解させ、または懸濁させることにより得ることができる。

【0070】

塩化合物は、特に限定されないが、例えば、水酸化物、錯体、複塩等が挙げられる。

塩化合物の対イオンであるアニオンは、無機アニオンおよび有機アニオンのいずれでもよい。無機アニオンとしては、例えば、ハロゲンイオン（ハロゲン元素として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭酸イオン、ホウ酸イオン、ギ酸イオン、硝酸イオン、亜硫酸イオン、硫酸イオン、過塩素酸イオン、過臭素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、ホスホン酸イオン、リン酸イオン、シアン酸イオン、チオシアン酸イオン、 PF_6^- 、 BF_4^- 、等が挙げられる。

有機アニオンとしては、例えば、カルボキシレート基、スルホナート基、ホスホナート基およびオキシホスホナート基から選ばれる少なくとも1種のアニオン性基を含有する有機化合物のイオンが挙げられる。

【0071】

これらアニオン性基を含有する有機化合物は、脂肪族化合物、芳香族化合物および複素環化合物のいずれでもよい。

脂肪族化合物としては、例えば、炭素数1～12の置換されていてもよい直鎖状または分岐状のアルカン化合物（例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン）、炭素数2～12の置換されていてもよい直鎖状または分岐状のアルケン化合物（例えば、エテン、プロペン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン）、炭素数2～12の置換されていてもよい直鎖状または分岐状のアルキン化合物（例えば、アセチレン、プロピン、ブチン、ペンチン、ヘキシン、ヘプチン、オクチン、ノニン、デシン、ドデシン）が挙げられる。

【0072】

他の脂肪族化合物としては、例えば、環員の炭素数5～22の置換されていて
もよい脂環式炭化水素化合物が挙げられる。

環員の炭素数5～22の脂環式炭化水素化合物としては、例えば、シクロペン
タン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキサン、シクロヘキセン
、シクロヘキサジエン、シクロヘプタン、シクロヘプテン、シクロヘプタジエン
、シクロオクタン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエ
ン、シクロノナン、シクロノネン、シクロデカン、シクロデセン、シクロデカン
ジエン、シクロデカントリエン、シクロウンデカン、シクロドデカン、ビスクロ
ヘプタン、ビスクロヘキサン、ジシクロヘキセン、トリシクロヘキサン、ノルカ
ラン、ノルピナン、ノルボルナン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、トリシク
ロヘプタン、トリシクロヘプテン、デカリン、アダマンタン等が挙げられる。

【0073】

芳香族化合物としては、例えば、各々置換されていてよい単環、2～5環の
縮合環、芳香族環同士が直接結合してなる多環炭化水素（例えば、ビフェニル）
が挙げられる。

具体的な芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、ジヒドロ
ナフタレン、テトラリン、インデン、インダン、ベンゾシクロブテン、ベンゾシ
クロヘプテン、ベンゾシクロオクテン、ヒドロベンゾシクロヘプテン、ヒドロベ
ンゾシクロオクテン、アントラセン、フェナントレン、フェナレン、インダセン
、フルオレン、アセナフチレン、アセナフテン、ビフェニレン、ビフェニル、テ
ルフェニル等が挙げられる。

【0074】

複素環化合物としては、例えば、酸素原子、硫黄原子および窒素原子のいずれ
かを少なくとも1個含有する単環式（例えば、5～10員環）、多環式または架
橋環式の各環構造からなる複素環炭化水素化合物が挙げられる。これらの複素環
は置換されていてよい。

具体的な複素環としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジヒドロフラン、フ
ラン、ピロール、ピロリン、ピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピラゾリジ

ン、イミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、トリアゾール、トリアゾリン、トリアゾリジン、テトラゾール、テトラゾリン、テトラゾリジン、チオフェン、ジヒドロチオフェン、テラトヒドロチオフェン、イソオキサゾール、イソオキサゾリン、イソオキサゾリジン、オキサゾール、オキサゾリン、オキサゾリジン、イソチアゾール、イソチアゾリン、イソチアゾリジン、チアゾール、チアゾリン、チアゾリジン、ピリジン、ヒドロピリジン、ピペリジン、ピリダジン、ヒドロピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン、ピラン、ヒドロピラン、チオピラン、ヒドロチオピラン、オキサジン、モルホリン、アゼピン、ヒドロアゼピン、オキセピン、ヒドロオキセピン、チエピン、チオシン、ヒドロチオシン、オキサゼピン、チアゼピン、オキサチエピン、ヒドロオキサチエピン、イソインドール、インドリン、インドール、イソインドリン、カルバゾール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、ヒドロベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、インベンゾフラン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチオフェン、ベンゾジチオール、ヒドロベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾオキサチオール、キノリン、イソキノリン、アクリジン、キナゾリン、ベンゾピラン、ベンゾチオピラン、ヒドロベンゾピラン、ベンゾオキサジン、ベンゾチアジン、フェノキサジン、ピロリジン、キノリジン、キノリジジン、インドリジン、ピロリジジン、プリン、イソクロマン、クロマン、ビピリジン、ビチオフェン、キヌクリジン、ピペラジン等が挙げられる。

【0075】

これらの有機化合物を置換することができる置換基としては、水素を除く1価の非金属原子団が挙げられる。例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、ホルミル基、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{SR}^1$ 、 $-\text{COOR}^1$ 、 $-\text{OCOR}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{COR}^1$ 、 $-\text{NHCONHR}^1$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)\text{COR}^1$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)\text{SO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ 、 $-\text{N}^+(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^5)$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{R}^6)(\text{R}^7)$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^8)(\text{R}^9)(\text{R}^{10})$ 、アリール基、複素環基等が好適に挙げられる。

【0076】

上記において、 R^1 は、置換されていてもよい炭素数 1～12 の直鎖状または分岐状のアルキル基（アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基が挙げられる。）、置換されていてもよい炭素数 2～12 の直鎖状または分岐状のアルケニル基またはアルキニル基（アルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基等が挙げられ、アルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ヘキシニル基、オクタニル基、デカニル基、ドデカニル基等が挙げられる。）、炭素数 5～22 の置換されていてもよい単環式、多環式または架橋環式の脂環式炭化水素（具体的には、上記で列挙した各脂環式炭化水素の 1 価の有機残基が挙げられる。）、置換されていてもよい炭素数 6～12 の芳香族基（具体的には、上記で列挙した各芳香族炭化水素の 1 価の有機残基が挙げられる。）、および、置換されていてもよい複素環基（具体的には、上記で列挙した各複素環の 1 価の有機残基が挙げられる。）のいずれかを表す。

【0077】

R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素原子または上記 R^1 と同一の内容のものを表す。

また、 R^2 と R^3 とは、窒素原子を含有する環構造を形成するものであってもよい。例えば、ピラジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、イミダゾリジン環、オキサゾリジン環、チアゾリジン環、アゼピン環、ヒドロアゼピン環等が挙げられる。

R^4 は、水素原子または上記 R^1 と同一の内容のものを表す。

R^5 は、水素原子または上記 R^1 と同一の内容のものを表す。置換基 $-N^+$ (R^2) (R^3) (R^5) において、 R^2 、 R^3 および R^5 は、各々同じであってもよく、異なってもよい。

【0078】

R^6 は、 $-OH$ 、炭化水素基または前記 $-OR^1$ を表し、 R^7 は、炭化水素基または前記 $-OR^1$ を表す。炭化水素基は、上記脂肪族化合物から水素 1 原子を

除いた残基、および、上記芳香族炭化水素から水素1原子を除いた残基が挙げられる。置換基- $P(=O)(R^6)(R^7)$ において、 R^6 および R^7 は、各々同じであってもよく、異なってもよい。

R^8 、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、炭化水素基または前記- OR^1 を表す。炭化水素基は、上記脂肪族化合物から水素1原子を除いた残基、および、上記芳香族炭化水素から水素1原子を除いた残基が挙げられる。置換基- $Si(R^8)(R^9)(R^{10})$ において、- OR^1 は2個以下であるのが好ましい。

【0079】

アリール基としては、具体的には、上記芳香族炭化水素の核から水素1原子を除いた残基が挙げられる。

複素環基としては、具体的には、上記複素環の核から水素1原子を除いた残基が挙げられる。

【0080】

また、上記の各置換基は、更に置換されていてもよい。各置換基を置換することができる置換基としては、有機化合物を置換することができる置換基として列挙したのと同じのものが挙げられる。

【0081】

塩化合物の錯体としては、配位子が無機および有機のいずれであってもよい。

無機の配位子としては、例えば、塩化合物の対イオンであるアニオンとして列挙した無機アニオンと同様のものが挙げられる。

有機の配位子としては、例えば、「新実験化学講座8 無機化合物の合成ⅠⅠⅠ」丸善(株)(1997年刊)p.1626~1630に記載されているものが挙げられる。

錯体の具体例としては、例えば、「第4版実験化学講座17 無機錯体・キレート錯体」丸善(株)(1991年刊)第4章、および、「新実験化学講座8 無機化合物の合成ⅠⅠⅠ」丸善(株)(1997年刊)第12章に記載されている化合物等が挙げられる。

【0082】

複塩としては、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウム(

NH_4^+) の硝酸塩、硫酸塩または炭酸塩との複塩が挙げられる。具体的には、「新実験化学講座 8 無機化合物の合成 (I I)」丸善 (株) (1997 年刊) 第 8 章に記載されている化合物が挙げられる。

【0083】

これら塩化合物の中でも、陽イオンとしては、耐刷性の点で、Ca、Sr、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Pd、Cu、Zn、Ce が好ましく、特に、Ca、Sr、Ti、V、Ni、Pd、Zn、Ce が好ましい。

これらは単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

【0084】

塩化合物の好適な具体例としては、水酸化物；塩化物、フッ化物、臭化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、過塩素酸塩、ホスホン酸塩、リン酸塩、有機酸塩（好ましい有機酸としては、酢酸、シュウ酸、トリフロロ酢酸、プロピオン酸、グリコール酸、グリオキシル酸、乳酸、ピルビン酸、アラニン、サルコシン、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、アセチレンジカルボン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、シキミ酸、アントラニル酸、サリチル酸、スルホサリチル酸、アミノサルチル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、 α -スルホベンゼンカルボン酸、イミノ二酢酸、エチレンジアミン四酢酸、システイン、ピコリン酸、プロリン酸、メタンスルホン酸、トリフロロメタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ヒドロキシプロパンスルホン酸、グタンスルホン酸、タウリン、トルエンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、ベンゼンホスホン酸、エタンオキシホスホン酸等が挙げられる。）；有機錯体（錯体配位子化合物としては、アセチルアセトナート、アセトアセトナート、ピバロイルアセトナート、2-ピコリン-N-オキシド、トロポロナート、8-キノリラート、ベンゾ-15-クラウン-5、ジエチルジチオフルバマート、イミノジセタート、ニユチナート等が挙げられる。）；アンモニウムまたはアルカリ金属 (Li、K、Na 等) との硝酸塩、硫酸塩または炭酸からなる複塩が挙げられる。

【0085】

上記した有機酸塩、特にカルボン酸塩について、詳しく説明する。

カルボン酸塩は、特に限定されず、以下の説明する各カルボン酸のアニオンと

対カチオンの塩が挙げられる。

ここで、上記対カチオンは、上記した陽イオンであり、具体的には、周期律表第2族～第16族の各元素の陽イオンである。

【0086】

カルボン酸は、特に限定されず、例えば、ギ酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、複素環族カルボン酸が挙げられる。カルボン酸はモノカルボン酸であってもよく、ジカルボン酸、トリカルボン酸等の多塩基酸であってもよい。

【0087】

脂肪族カルボン酸としては、例えば、炭素数1～22の置換されていてもよい直鎖状または分岐状のアルカンカルボン酸、炭素数3～22の置換されていてもよい直鎖状または分岐状のアルケンまたはアルキンのカルボン酸が挙げられる。これらのカルボン酸がモノカルボン酸である場合は、炭素数12以下であるのが好ましい。

【0088】

他の脂肪族カルボン酸としては、例えば、環員の炭素数5～22の置換されていてもよい脂環式炭化水素のカルボン酸が挙げられる。モノカルボン酸である場合は、炭素数12以下であるのが好ましい。脂環式炭化水素としては、例えば、単環式、多環式および架橋環式の各脂環式炭化水素が挙げられる。

具体的な脂環式炭化水素としては、例えば、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタン、シクロヘプテン、シクロヘプタジエン、シクロオクタン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロノナン、シクロノネン、シクロデカン、シクロデセン、シクロデカンジエン、シクロデカントリエン、シクロウンデカン、シクロドデカン、ビスシクロヘプタン、ビスシクロヘキサン、ジシクロヘキセン、トリシクロヘキサン、ノルカラン、ノルピナン、ノルボルナン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、トリシクロヘプタン、トリシクロヘプテン、デカリン、アダマンタン等が挙げられる。

【0089】

芳香族カルボン酸としては、例えば、各々置換されていてもよい単環、2～5

環の縮合環、芳香族環同士が直接結合してなる多環炭化水素（例えば、ビフェニル）のカルボン酸が挙げられる。

具体的な芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、ジヒドロナフタレン、テトラリン、インデン、インダン、ベンゾシクロブテン、ベンゾシクロヘプテン、ベンゾシクロオクテン、ヒドロベンゾシクロヘプテン、ヒドロベンゾシクロオクテン、アントラセン、フェナントレン、フェナレン、インダセン、フルオレン、アセナフチレン、アセナフテン、ビフェニレン、ナフタセン、ピレン、ベンゾフェナントレン、ベンゾピレン、ビフェニル、テルフェニル、ビナフチル等が挙げられる。

【0090】

複素環族カルボン酸としては、例えば、酸素原子、硫黄原子および窒素原子のいずれかを少なくとも1個含有する単環式（例えば、5～10員環）、多環式または架橋環式の各環構造からなる複素環のカルボン酸が挙げられる。これらの複素環は置換されていてもよい。

具体的な複素環としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジヒドロフラン、フラン、ピロール、ピロリン、ピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピラゾリジン、イミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、トリアゾール、トリアゾリン、トリアゾリジン、テトラゾール、テトラゾリン、テトラゾリジン、チオフェン、ジヒドロチオフェン、テラトヒドロチオフェン、イソオキサゾール、イソオキサゾリン、イソオキサゾリジン、オキサゾール、オキサゾリン、オキサゾリジン、イソチアゾール、イソチアゾリン、イソチアゾリジン、チアゾール、チアゾリン、チアゾリジン、ピリジン、ヒドロピリジン、ピペリジン、ピリダジン、ヒドロピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン、ピラン、ヒドロピラン、チオピラン、ヒドロチオピラン、オキサジン、モルホリン、アゼピン、ヒドロアゼピン、アゾシン、アゼシン、ジアゼピン、ジアゾシン、ヒドロジアゾシン、ジアゾニン、ジアゼミン、オキセピン、ヒドロオキセピン、オキソシン、オキソニン、オキセシン、チエピン、チオシン、ヒドロチオシン、チオニン、チエシン、ジチエピン、ジチオシン、ジチオニン、ジチエシン、オキサゼピン、チアゼピン、オキサチエピン、ヒドロオキサチエピン、オキサチオシン、ヒドロオキサチオ

シン、イソインドール、インドリン、インドール、イソインドリン、カルバゾール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、ヒドロベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、インベンゾフラン、ジベンゾフラン、ヒドロベンゾフラン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチオフエン、ベンゾジチオール、ヒドロベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾオキサチオール、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、キナゾリン、フェナジン、ベンゾピラン、キサンテン、ベンゾチオピラン、ヒドロベンゾピラン、ベンゾオキサジン、ベンゾチアジン、チオキサンテン、フェノキサジン、フェノチアジン、ベンゾアゼピン、ベンゾジアゼピン、ピロリジン、キノリジン、キノリジジン、インドリジン、ピロリジジン、プリン、イソクロマン、クロマン、ビピリジン、ピチオフエン、キヌクリジン、ピベラジン等が挙げられる。

【0091】

これらカルボン酸を置換することができる置換基としては、水素を除く1価の非金属原子団が挙げられる。例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、ホルミル基、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{SR}^1$ 、 $-\text{COOR}^1$ 、 $-\text{OCOR}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{COR}^1$ 、 $-\text{NHCONHR}^1$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)\text{COR}^1$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)\text{SO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ 、 $-\text{N}^+(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^5)$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{R}^6)(\text{R}^7)$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^8)(\text{R}^9)(\text{R}^{10})$ 、アリール基、複素環基等が好適に挙げられる。

【0092】

上記において、 R^1 は、置換されていてもよい炭素数1～22の直鎖状または分岐状のアルキル基（アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコサニル基、ヘネイコサニル基、ドコサニル基が挙げられる。）、置換されていてもよい炭素数2～22の直鎖状または分岐状のアルケニル基またはア

ルキニル基（アルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、エイコセニル基、ドコセニル基、ブタジエニル基、ヘプタジエニル基、ヘキサジエニル基、オクタジエニル基等が挙げられ、アルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ヘキシニル基、オクタニル基、デカニル基、ドデカニル基等が挙げられる。）、炭素数 5～22 の置換されていてもよい単環式、多環式または架橋環式の脂環式炭化水素（具体的には、上記で列挙した各脂環式炭化水素の 1 価の有機残基が挙げられる。）、置換されていてもよい炭素数 6～14 の芳香族基（具体的には、上記で列挙した各芳香族炭化水素の 1 価の有機残基が挙げられる。）、および、置換されていてもよい複素環基（具体的には、上記で列挙した各複素環の 1 価の有機残基が挙げられる。）のいずれかを表す。

【0093】

R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素原子または上記 R^1 と同一の内容のものを表す。

また、 R^2 と R^3 とは、窒素原子を含有する環構造を形成するものであってもよい。例えば、ピラジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、イミダゾリジン環、オキサゾリジン環、チアゾリジン環、アゼピン環、ヒドロアゼピン環等が挙げられる。

R^4 は、水素原子または上記 R^1 と同一の内容のものを表す。

R^5 は、水素原子または上記 R^1 と同一の内容のものを表す。置換基 $-N^+$ (R^2) (R^3) (R^5) において、 R^2 、 R^3 および R^5 は、各々同じであってもよく、異なってもよい。

【0094】

R^6 は、 $-OH$ 、炭化水素基または前記 $-OR^1$ を表し、 R^7 は、炭化水素基または前記 $-OR^1$ を表す。炭化水素基は、上記脂肪族カルボン酸に用いられる基、および、芳香族カルボン酸に用いられる基が挙げられる。置換基 $-P(=O)$ (R^6) (R^7) において、 R^6 および R^7 は、各々同じであってもよく、異

なっているもよい。

R^8 、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、炭化水素基または前記 $-OR^1$ を表す。炭化水素基は、上記脂肪族カルボン酸に用いられる基、および、芳香族カルボン酸に用いられる基が挙げられる。置換基 $-Si(R^8)(R^9)(R^{10})$ において、 $-OR^1$ は 2 個以下であるのが好ましい。

【0095】

アリール基としては、具体的には、上記芳香族炭化水素の核から水素 1 原子を除いた残基が挙げられる。

複素環基としては、具体的には、上記複素環の核から水素 1 原子を除いた残基が挙げられる。

【0096】

また、上記の各置換基は、更に置換されていてもよい。各置換基を置換することができる置換基としては、カルボン酸を置換することができる置換基として列挙したのと同じのものが挙げられる。

【0097】

本発明に用いられるカルボン酸の具体例を以下に列挙するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

モノカルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ラウリン酸、クロトン酸、ソルビン酸、ビニル酢酸、ブテン酸、ペンテンカルボン酸、プロピオニル酸、フェニル酢酸、3-フェニルプロピオン酸、ナフチル酢酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキシルメチルカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、シクロデカンカルボン酸、アダマンタンカルボン酸、イソボルネンカルボン酸、安息香酸、ナフタレンカルボン酸、トルイル酸、ケイ皮酸、トロパ酸、サリチル酸、アセチルサリチル酸、アミノサリチル酸、アニス酸、バニリン酸、ニトロ安息香酸、シアノ安息香酸、ペラトルム酸、ピペロニル酸、プロトカテク酸、没食子酸、ホモバニリン酸、カフェー酸、フェルラ酸、ベンゾイル安息香酸、アセチル安息香酸、クロロ安息香酸、ジクロロ安息香酸、トリメチル安息香酸、N, N-ジメチル

アミノ安息香酸、アミノナフタレンカルボン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフロロ酢酸、3-メチルチオプロピオン酸、3-フェニルチオプロピオン酸、3-オキソバレリン酸、メトキシカルボニル酢酸、3,5-ジオキソバレリン酸、 β -オキソシクロヘキサンプロピオン酸、 β -オキソ-3-ピリジンプロピオン酸、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、ピコリン酸、ニコチン酸、イソニコチン酸、キノリンカルボン酸、インドール酢酸、4-イソインドールブタン酸、チオフエンカルボン酸、グリオキシル酸、プロリンピルビン酸、アセト酢酸、レブリン酸、グリコール酸、メルカプト酢酸、乳酸、グリセリン酸、コハク酸モノアミド、カルバモイル安息香酸、ショウノウ酸、ベンジル酸、オロット酸、N-メチルカルバモイルグルタル酸、アセトアミド酢酸、3-(トリメチルシリル)プロピオン酸、ウロキサン酸 (Uroxanic Acid)、ウロン酸 (Uronic Acid)、 α -アミノカルボン酸類 (例えば、グリシン、アラニン、アミノ酪酸、バニリン、ロイシン、サルコシン、アミノプロピオン酸、アミノ馬尿酸、イソバリン、ノルバリン、イソロイシン、ノルロイシン、オルニチン、リジン、ホモリジン、アスパラギン、グルタミン、リジン、クレアチン、ノルアルギニン、シトルリン、セリン、アザセリン、トレオニン、ホモセリン、カルニチン、システイン、アセチルシステイン、ホモシステイン、メチオニン、エチオニン、ペニシラミン、フェニルアラニン、チロシン、チロニン、トリプトファン、ヒスチジン、バリン等) が挙げられる。

【0098】

多塩基酸 (ポリカルボン酸) としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、アセチレンジカルボン酸、イタコン酸、アルキル置換コハク酸 (アルキル基として、メチル基、エチル基、ブチル基、オキシル基、オクチル基、デシル基)、シクロブタンジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘブタンジカルボン酸、シクロオクタンジカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビスクロ [2, 2, 2] オクト-7-エン-テトラカルボン酸、トリシクロ [5, 2, 1, 0^{2,6}] デカンジカルボン酸、シク

ロヘキサンテトラカルボン酸、ベンゼンジカルボン酸（例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸）、ビフェニルジカルボン酸、テトラクロロベンゼンジカルボン酸、ヘンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレントテトラカルボン酸、アントラセントリカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、イミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、ランチオニン、シスタチオニン、カイニン酸、メソシュウ酸、オキサリ酢酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、クエン酸、シキミ酸、キナ酸、チオフェンジカルボン酸、ピリジンジカルボン酸、4, 4'-オキシジ安息香酸、ビスクロ[2. 2. 2]オクト-5-エン-ジカルボン酸、2, 2-ビキノリン-4, 4'-ジカルボン酸、Chelidamic acid、クマル酸が挙げられる。

これらのカルボン酸は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0099】

好適な塩化合物としては、具体的には、塩化カルシウム、硝酸ストロンチウム、塩化チタン、硝酸ジルコニウム、硫酸バナジウム、塩化クロム（III）、硝酸クロム（III）、臭化マンガン（VII）、クエン酸第二鉄、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、硝酸パラジウム、硫酸銅（II）、硫酸亜鉛、酢酸セリウム、硝酸セリウム等が挙げられる。

これらは単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0100】

陽イオン含有水溶液に含まれる陽イオンの濃度は、0.0001mol/L以上であり、0.0002mol/L以上であるのが好ましく、また、0.02mol/L未満であり、0.01mol/L以下であるのが好ましい。上記範囲であると、平版印刷版としたときの耐刷性が優れたものとなる。

【0101】

また、本発明の陽イオン含有水溶液の陽イオン濃度が低いため、当該水溶液の処分コストの削減ができる。

【0102】

陽イオン含有水溶液による処理の諸条件は、特に限定されないが、液温は15～100℃であるのが好ましく、20～50℃であるのがより好ましく、また、処理時間は1～100秒であるのが好ましく、5～20秒であるのがより好ましい。

【0103】

陽イオン含有水溶液は、本発明の目的を損なわない範囲で、2価または多価陽イオン以外の陽イオン等を含有することができる。例えば、Li、Na、K等の金属イオンを少量併用することもできる。

【0104】

本発明においては、上述したように、アルミニウム板に粗面化処理および陽極酸化処理を施した後、親水化処理を施し、更に、陽イオン含有水溶液による処理を施すことにより、得られる平版印刷版用支持体に画像記録層を設けてなる平版印刷版原版が、赤外線吸収剤を含有する画像記録層を有する場合であっても、平版印刷版としたときの耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れたものとなる。

【0105】

<水洗処理>

上述した各処理の工程終了後には水洗を行うのが好ましい。水洗には、純水、井水、水道水等を用いることができる。処理液の次工程への持ち込みを防ぐためにニップ装置を用いてもよい。

【0106】

<アルミニウム板（圧延アルミ）>

本発明の平版印刷版用支持体を得るためには公知のアルミニウム板を用いることができる。本発明に用いられるアルミニウム板は、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属であり、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。純アルミニウム板のほか、アルミニウムを主成分とし微量の異元素を含む合金板を用いることもできる。

【0107】

本明細書においては、上述したアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる各種の基板をアルミニウム板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれ

てもよい異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等があり、合金中の異元素の含有量は10質量%以下である。

【0108】

このように本発明に用いられるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、例えば、アルミニウムハンドブック第4版（1990年、軽金属協会発行）に記載されている従来公知の素材、例えば、JIS A1050、JIS A1100、JIS A1070、Mnを含むJIS A3004、国際登録合金 3103A等のAl-Mn系アルミニウム板を適宜利用することができる。また、引張強度を増す目的で、これらのアルミニウム合金に0.1質量%以上のマグネシウムを添加したAl-Mg系合金、Al-Mn-Mg系合金（JIS A3005）を用いることもできる。更に、ZrやSiを含むAl-Zr系合金やAl-Si系合金を用いることもできる。更に、Al-Mg-Si系合金を用いることもできる。

【0109】

JIS1050材に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特開昭59-153861号、特開昭61-51395号、特開昭62-146694号、特開昭60-215725号、特開昭60-215726号、特開昭60-215727号、特開昭60-216728号、特開昭61-272367号、特開昭58-11759号、特開昭58-42493号、特開昭58-221254号、特開昭62-148295号、特開平4-254545号、特開平4-165041号、特公平3-68939号、特開平3-234594号、特公平1-47545号および特開昭62-140894号の各公報に記載されている。また、特公平1-35910号公報、特公昭55-28874号公報等に記載された技術も知られている。

【0110】

JIS1070材に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特開平7-81264号、特開平7-305133号、特開平8-49034号、特開平8-73974号、特開平8-108659号および特開平8-92679号

の各公報に記載されている。

【0111】

A1-Mg系合金に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特公昭62-5080号、特公昭63-60823号、特公平3-61753号、特開昭60-203496号、特開昭60-203497号、特公平3-11635号、特開昭61-274993号、特開昭62-23794号、特開昭63-47347号、特開昭63-47348号、特開昭63-47349号、特開昭64-1293号、特開昭63-135294号、特開昭63-87288号、特公平4-73392号、特公平7-100844号、特開昭62-149856号、特公平4-73394号、特開昭62-181191号、特公平5-76530号、特開昭63-30294号および特公平6-37116号の各公報に記載されている。また、特開平2-215599号公報、特開昭61-201747号公報等にも記載されている。

【0112】

A1-Mn系合金に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特開昭60-230951号、特開平1-306288号および特開平2-293189号の各公報に記載されている。また、特公昭54-42284号、特公平4-19290号、特公平4-19291号、特公平4-19292号、特開昭61-35995号、特開昭64-51992号、特開平4-226394号の各公報、米国特許第5,009,722号明細書、同第5,028,276号明細書等にも記載されている。

【0113】

A1-Mn-Mg系合金に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特開昭62-86143号公報および特開平3-222796号公報に記載されている。また、特公昭63-60824号、特開昭60-63346号、特開昭60-63347号、特開平1-293350号の各公報、欧州特許第223,737号、米国特許第4,818,300号、英国特許第1,222,777号の各明細書等にも記載されている。

【0114】

A l - Z r 系合金に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特公昭 63-15978 号公報および特開昭 61-51395 号公報に記載されている。また、特開昭 63-143234 号、特開昭 63-143235 号の各公報等にも記載されている。

【0115】

A l - M g - S i 系合金に関しては、英国特許第 1, 421, 710 号明細書等に記載されている。

【0116】

アルミニウム合金を板材とするには、例えば、下記の方法を採用することができる。まず、所定の合金成分含有量に調整したアルミニウム合金溶湯に、常法に従い、清浄化処理を行い、鑄造する。清浄化処理には、溶湯中の水素等の不要ガスを除去するために、フラックス処理、アルゴンガス、塩素ガス等を用いる脱ガス処理、セラミックチューブフィルタ、セラミックフォームフィルタ等のいわゆるリジッドメディアフィルタや、アルミナフレーク、アルミナボール等をろ材とするフィルタや、グラスクロスフィルタ等を用いるフィルタリング処理、あるいは、脱ガス処理とフィルタリング処理を組み合わせた処理が行われる。

【0117】

これらの清浄化処理は、溶湯中の非金属介在物、酸化物等の異物による欠陥や、溶湯に溶け込んだガスによる欠陥を防ぐために実施されることが好ましい。溶湯のフィルタリングに関しては、特開平 6-57432 号、特開平 3-162530 号、特開平 5-140659 号、特開平 4-231425 号、特開平 4-276031 号、特開平 5-311261 号、特開平 6-136466 号の各公報等に記載されている。また、溶湯の脱ガスに関しては、特開平 5-51659 号公報、実開平 5-49148 号公報等に記載されている。本願出願人も、特開平 7-40017 号公報において、溶湯の脱ガスに関する技術を提案している。

【0118】

ついで、上述したように清浄化処理を施された溶湯を用いて鑄造を行う。鑄造方法に関しては、DC 鑄造法に代表される固体鑄型を用いる方法と、連続鑄造法に代表される駆動鑄型を用いる方法がある。

DC 鋳造においては、冷却速度が $0.5 \sim 30^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の範囲で凝固する。 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満であると粗大な金属間化合物が多数形成されることがある。DC 鋳造を行った場合、板厚 $300 \sim 800\text{ mm}$ の鋳塊を製造することができる。その鋳塊を、常法に従い、必要に応じて面削を行い、通常、表層の $1 \sim 30\text{ mm}$ 、好ましくは $1 \sim 10\text{ mm}$ を切削する。その前後において、必要に応じて、均熱化処理を行う。均熱化処理を行う場合、金属間化合物が粗大化しないように、 $450 \sim 620^{\circ}\text{C}$ で $1 \sim 48$ 時間の熱処理を行う。熱処理が 1 時間より短い場合には、均熱化処理の効果が不十分となることがある。

【0119】

その後、熱間圧延、冷間圧延を行ってアルミニウム板の圧延板とする。熱間圧延の開始温度は $350 \sim 500^{\circ}\text{C}$ が適当である。熱間圧延の前もしくは後、またはその途中において、中間焼鈍処理を行ってもよい。中間焼鈍処理の条件は、バッチ式焼鈍炉を用いて $280 \sim 600^{\circ}\text{C}$ で $2 \sim 20$ 時間、好ましくは $350 \sim 500^{\circ}\text{C}$ で $2 \sim 10$ 時間加熱するか、連続焼鈍炉を用いて $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$ で 6 分以下、好ましくは $450 \sim 550^{\circ}\text{C}$ で 2 分以下加熱するかである。連続焼鈍炉を用いて $10 \sim 200^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の昇温速度で加熱して、結晶組織を細かくすることもできる。

【0120】

以上の工程によって、所定の厚さ、例えば、 $0.1 \sim 0.5\text{ mm}$ に仕上げられたアルミニウム板は、更にローラレベラ、テンションレベラ等の矯正装置によって平面性を改善してもよい。平面性の改善は、アルミニウム板をシート状にカットした後に行ってもよいが、生産性を向上させるためには、連続したコイルの状態で行うことが好ましい。また、所定の板幅に加工するため、スリッタラインを通してよい。また、アルミニウム板同士の摩擦による傷の発生を防止するために、アルミニウム板の表面に薄い油膜を設けてもよい。油膜には、必要に応じて、揮発性のものや、不揮発性のものが適宜用いられる。

【0121】

一方、連続鋳造法としては、双ロール法（ハンター法）、3C 法に代表される冷却ロールを用いる方法、双ベルト法（ハズレー法）、アルスイスキャスター I

I型に代表される冷却ベルトや冷却ブロックを用いる方法が、工業的に行われている。連続鋳造法を用いる場合には、冷却速度が $100\sim1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の範囲で凝固する。連続鋳造法は、一般的には、DC鋳造法に比べて冷却速度が速いため、アルミマトリックスに対する合金成分固溶度を高くすることができるという特徴を有する。連続鋳造法に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特開平3-79798号、特開平5-201166号、特開平5-156414号、特開平6-262203号、特開平6-122949号、特開平6-210406号、特開平6-26308号の各公報等に記載されている。

【0122】

連続鋳造を行った場合において、例えば、ハンター法等の冷却ロールを用いる方法を用いると、板厚 $1\sim10\text{mm}$ の鋳造板を直接、連続鋳造することができ、熱間圧延の工程を省略することができるというメリットが得られる。また、ハズレー法等の冷却ベルトを用いる方法を用いると、板厚 $10\sim50\text{mm}$ の鋳造板を鋳造することができ、一般的に、鋳造直後に熱間圧延ロールを配置し連続的に圧延することで、板厚 $1\sim10\text{mm}$ の連続鋳造圧延板が得られる。

【0123】

これらの連続鋳造圧延板は、DC鋳造について説明したのと同様に、冷間圧延、中間焼鈍、平面性の改善、スリット等の工程を経て、所定の厚さ、例えば、 $0.1\sim0.5\text{mm}$ の板厚に仕上げられる。連続鋳造法を用いた場合の中間焼鈍条件および冷間圧延条件については、本願出願人によって提案された技術が、特開平6-220593号、特開平6-210308号、特開平7-54111号、特開平8-92709号の各公報等に記載されている。

【0124】

このようにして製造されるアルミニウム板には、以下に述べる種々の特性が望まれる。

アルミニウム板の強度は、平版印刷版用支持体として必要な腰の強さを得るため、 0.2% 耐力が 140MPa 以上であるのが好ましい。また、バーニング処理を行った場合にもある程度の腰の強さを得るためには、 270°C で $3\sim10$ 分間加熱処理した後の 0.2% 耐力が 80MPa 以上であるのが好ましく、 100

MPa 以上であるのがより好ましい。特に、アルミニウム板に腰の強さを求める場合は、Mg や Mn を添加したアルミニウム材料を採用することができるが、腰を強くすると印刷機の版胴へのフィットしやすさが劣ってくるため、用途に応じて、材質および微量成分の添加量が適宜選択される。これらに関して、本願出願人によって提案された技術が、特開平 7 - 1 2 6 8 2 0 号公報、特開昭 6 2 - 1 4 0 8 9 4 号公報等に記載されている。

【 0 1 2 5 】

アルミニウム板の結晶組織は、化学的粗面化処理や電気化学的粗面化処理を行った場合、アルミニウム板の表面の結晶組織が面質不良の発生の原因となることがあるので、表面においてあまり粗大でないことが好ましい。アルミニウム板の表面の結晶組織は、幅が $200\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以下であるのが更に好ましく、また、結晶組織の長さが $5000\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $1000\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以下であるのが更に好ましい。これらに関して、本願出願人によって提案された技術が、特開平 6 - 2 1 8 4 9 5 号、特開平 7 - 3 9 9 0 6 号、特開平 7 - 1 2 4 6 0 9 号の各公報等に記載されている。

【 0 1 2 6 】

アルミニウム板の合金成分分布は、化学的粗面化処理や電気化学的粗面化処理を行った場合、アルミニウム板の表面の合金成分の不均一な分布に起因して面質不良が発生することがあるので、表面においてあまり不均一でないことが好ましい。これらに関して、本願出願人によって提案された技術が、特開平 6 - 4 8 0 5 8 号、特開平 5 - 3 0 1 4 7 8 号、特開平 7 - 1 3 2 6 8 9 号の各公報等に記載されている。

【 0 1 2 7 】

アルミニウム板の金属間化合物は、その金属間化合物のサイズや密度が、化学的粗面化処理や電気化学的粗面化処理に影響を与える場合がある。これらに関して、本願出願人によって提案された技術が、特開平 7 - 1 3 8 6 8 7 号、特開平 4 - 2 5 4 5 4 5 号の各公報等に記載されている。

【 0 1 2 8 】

本発明においては、上記に示されるようなアルミニウム板をその最終圧延工程において、積層圧延、転写等により凹凸を付けて用いることもできる。

【 0 1 2 9 】

本発明に用いられるアルミニウム板は、連続した帯状のシート材または板材である。即ち、アルミニウムウェブであってもよく、製品として出荷される平版印刷版原版に対応する大きさ等に裁断された枚葉状シートであってもよい。

アルミニウム板の表面のキズは平版印刷版用支持体に加工した場合に欠陥となる可能性があるため、平版印刷版用支持体とする表面処理工程の前の段階でのキズの発生は可能な限り抑制する必要がある。そのためには安定した形態で運搬時に傷付きにくい荷姿であることが好ましい。

アルミニウムウェブの場合、アルミニウムの荷姿としては、例えば、鉄製パレットにハードボードとフェルトとを敷き、製品両端に段ボールドーナツ板を当て、ポリチューブで全体を包み、コイル内径部に木製ドーナツを挿入し、コイル外周部にフェルトを当て、帯鉄で絞め、その外周部に表示を行う。また、包装材としては、ポリエチレンフィルム、緩衝材としては、ニードルフェルト、ハードボードを用いることができる。この他にもいろいろな形態があるが、安定して、キズも付かず運送等が可能であればこの方法に限るものではない。

【 0 1 3 0 】

本発明に用いられるアルミニウム板の厚みは、0.1～0.6mm程度であり、0.15～0.4mmであるのが好ましく、0.2～0.3mmであるのがより好ましい。この厚みは、印刷機の大きさ、印刷版の大きさ、ユーザーの希望等により適宜変更することができる。

【 0 1 3 1 】

〔平版印刷版原版〕

つぎに、本発明の平版印刷版原版について説明する。本発明の平版印刷版原版は、本発明の平版印刷版用支持体上に画像記録層を設けてなる。

【 0 1 3 2 】

<下塗層>

本発明の平版印刷版原版においては、上記のようにして得られた本発明の平版

印刷版用支持体上に、画像記録層を設ける前に、必要に応じて、例えば、ホウ酸亜鉛等の水溶性金属塩のような無機下塗層や、有機下塗層を設けてもよい。

【0133】

有機下塗層に用いられる有機化合物としては、例えば、カルボキシメチルセルロース；デキストリン；アラビアガム；スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体；ポリアクリル酸；2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類；置換基を有していてもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸、エチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸；置換基を有していてもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸、グリセロリン酸等の有機リン酸；置換基を有していてもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸、グリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸；グリシン、 β -アラニン等のアミノ酸類；トリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩；黄色染料が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0134】

有機下塗層は、水もしくはメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶媒、またはそれらの混合溶剤に、上記有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布し乾燥することにより設けられる。上記有機化合物を溶解させた溶液の濃度は、0.005～10質量%であるのが好ましい。塗布の方法は、特に限定されず、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布等のいずれの方法も用いることができる。

有機下塗層の乾燥後の被覆量は、 $2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ であるのが好ましく、 $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であるのがより好ましい。上記範囲であると、耐刷性がより良好になる。

【0135】

<画像記録層>

本発明の平版印刷版用支持体には、以下に例示する感光層、感熱層等の画像記録層を設けて平版印刷版原版とすることができる。画像記録層は、例えば、コン

ペンシヨナルポジタイプ、コンベンシヨナルネガタイプ、フォトポリマータイプ、サーマルポジタイプ、サーマルネガタイプ、機上現像可能な無処理タイプが好適に挙げられる。以下、これらの好適な画像記録層について説明する。

【0136】

<コンベンシヨナルポジタイプ>

コンベンシヨナルポジタイプの感光層に好適に用いられる感光性樹脂組成物としては、例えば、 α -キノンジアジド化合物と水不溶性かつアルカリ可溶性の高分子化合物（以下、「アルカリ可溶性高分子化合物」という。）とを含有する組成物が挙げられる。

α -キノンジアジド化合物としては、例えば、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとフェノール・ホルムアルデヒド樹脂またはクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステルや、米国特許第3, 635, 709号明細書に記載されている1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとピロガロール・アセトン樹脂とのエステルが挙げられる。

アルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共縮合樹脂、ポリヒドロキシスチレン、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドの共重合体、特開平7-36184号公報に記載されているカルボキシ基含有ポリマー、特開昭51-34711号公報に記載されているようなフェノール性ヒドロキシ基を含有するアクリル系樹脂、特開平2-866号に記載されているスルホンアミド基を有するアクリル系樹脂や、ウレタン系樹脂が挙げられる。

更に感光性樹脂組成物には、特開平7-92660号公報の[0024]～[0027]に記載されている感度調節剤、焼出剤、染料等の化合物や同公報の[0031]に記載されているような塗布性を良化するための界面活性剤を加えることが好ましい。

【0137】

<コンベンシヨナルネガタイプ>

コンベンシヨナルネガタイプの感光層に好適に用いられる感光性樹脂組成物と

しては、ジアゾ樹脂とアルカリ可溶性または膨潤性の高分子化合物（以下、「結合剤」という。）とを含有する組成物が挙げられる。

ジアゾ樹脂としては、例えば、芳香族ジアゾニウム塩とホルムアルデヒド等の活性カルボニル基含有化合物との縮合物、p-ジアゾフェニルアミン類とホルムアルデヒドとの縮合物とヘキサフルオロリン酸塩またはテトラフルオロホウ酸塩との反応生成物である有機溶媒可溶性ジアゾ樹脂無機塩が挙げられる。特に、特開昭59-78340号公報に記載されている6量体以上を20モル%以上含んでいる高分子量ジアゾ化合物が好ましい。

好適な結合剤としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸またはマレイン酸を必須成分として含む共重合体、具体的には、特開昭50-118802号公報に記載されているような2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸等のモノマーの多元共重合体や、特開昭56-4144号公報に記載されているようなアルキルアクリレート、（メタ）アクリロニトリル、および、不飽和カルボン酸からなる多元共重合体が挙げられる。

更に感光性樹脂組成物には、特開平7-281425号公報の[0014]～[0015]に記載されている焼出剤、染料、塗膜の柔軟性や耐摩耗性を付与するための可塑剤、現像促進剤等の化合物や、塗布性を良化するための界面活性剤を加えることが好ましい。

上述したコンベンショナルタイプのポジ型もしくはネガ型感光層の下塗層としては、特開2000-105462号公報に記載されている、酸基を有する構成成分とオニウム基を有する構成成分とを有する高分子化合物を含有する中間層を設けることが好ましい。

【0138】

<フォトポリマータイプ>

フォトポリマータイプの感光層に好適に用いられる光重合型感光性組成物（以下、「光重合性組成物」という。）は、付加重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物（以下、単に「エチレン性不飽和結合含有化合物」という。）と、光重合開始剤と、高分子結合剤とを必須成分として含有し、必要に応じて、着色剤、

可塑剤、熱重合禁止剤等の種々の化合物を含有する。

光重合性組成物に含有されるエチレン性不飽和結合含有化合物は、光重合性組成物が活性光線の照射を受けた場合に、光重合開始剤の作用により付加重合し、架橋し硬化するようなエチレン性不飽和結合を有する化合物である。エチレン性不飽和結合含有化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物の中から任意に選択することができ、例えば、モノマー、プレポリマー（即ち、2量体、3量体およびオリゴマー）、これらの混合物、これらの共重合体等の化学的形態を有する。モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸）と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドが挙げられる。またウレタン系付加重合性化合物も好適である。

【0139】

光重合性組成物に含有される光重合開始剤としては、使用する光源の波長により、種々の光重合開始剤または2種以上の光重合開始剤の併用系（光開始系）を適宜選択して用いることができ、例えば、特開2001-22079号公報の[0021]～[0023]に記載されている開始系が好ましい。

光重合性組成物に含有される高分子結合剤は、光重合性組成物の皮膜形成剤として機能するだけでなく、感光層をアルカリ現像液に溶解させる必要があるため、アルカリ水に可溶性または膨潤性である有機高分子重合体を使用される。上記高分子結合剤としては同公報の[0036]～[0063]に記載されている物が有用である。

光重合性組成物には、同公報の[0079]～[0088]に記載されている添加剤（例えば塗布性を良化するための界面活性剤）を加えることが好ましい。

また、上記感光層の上に、酸素の重合禁止作用を防止するために酸素遮断性保護層を設けることが好ましい。酸素遮断性保護層に含有される重合体としては、ポリビニルアルコールおよびその共重合体が挙げられる。

更に上記の感光層の下塗層として、特開2001-228608号公報の[0131]～[0165]に記載されているような接着層を設けるのも好ましい。

【0140】

＜サーマルポジタイプ＞

サーマルポジタイプの感熱層は、アルカリ可溶性高分子化合物と光熱変換物質とを含有する。

アルカリ可溶性高分子化合物は、高分子中に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体、およびこれらの混合物を包含し、特に、(1) フェノール性ヒドロキシ基 ($-Ar-OH$)、(2) スルホンアミド基 ($-SO_2NH-R$) のような酸性基を有するものが、アルカリ現像液に対する溶解性の点で好ましい。とりわけ、赤外線レーザ等による露光での画像形成性に優れる点で、フェノール性ヒドロキシ基を有することが好ましい。例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール (*m*-、*p*-および *m*-/*p*-混合のいずれでもよい) 混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂；ピロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。更に詳しくは特開2001-305722号公報の[0023]～[0042]に記載されている高分子が好ましく用いられる。

【0141】

光熱変換物質は、露光エネルギーを熱に変換して感熱層の露光部領域の相互作用解除を効率よく行うことを可能とする。記録感度の観点から、波長700～1200nmの赤外域に光吸収域がある顔料または染料が好ましい。染料としては、具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノ染料、アントラキノ染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体（例えば、ニッケルチオレート錯体）等が挙げられる。中でも、シアニン染料が好ましく、例えば、特開2001-305722号公報の一般式(I)で示されたシアニン染料が挙げられる。

サーマルポジタイプの感熱層に用いられる組成物には、上記コンベンショナルポジタイプで記述した物と同様の感度調節剤、焼出剤、染料等の化合物や塗布性を良化するための界面活性剤を加えることが好ましい。詳しくは特開2001-

3 0 5 7 2 2 号公報の [0 0 5 3] ~ [0 0 5 9] に記載されている化合物が好ましい。

サーマルポジタイプの感熱層は単層であってもよいし、特開平 1 1 - 2 1 8 9 1 4 号公報に記載されているような 2 層構造であってもよい。

サーマルポジタイプの感熱層と支持体との間には、下塗層を設けることが好ましい。下塗層に含有される成分としては特開 2 0 0 1 - 3 0 5 7 2 2 号公報の [0 0 6 8] に記載されている種々の有機化合物が挙げられる。

【 0 1 4 2 】

＜サーマルネガタイプ＞

サーマルネガタイプの感熱層は、赤外線レーザ照射部が硬化して画像部を形成するネガ型の感熱層である。

このようなサーマルネガタイプの感熱層の一つとして、重合型の層（重合層）が好適に挙げられる。重合層は、（A）赤外線吸収剤と、（B）ラジカル発生剤（ラジカル重合開始剤）と、発生したラジカルにより重合反応を起こして硬化する（C）ラジカル重合性化合物と、（D）バインダーポリマーとを含有する。

重合層においては、赤外線吸収剤が吸収した赤外線を熱に変換し、この際発生した熱により、オニウム塩等のラジカル重合開始剤が分解し、ラジカルが発生する。ラジカル重合性化合物は、末端エチレン性不飽和結合を有する化合物から選ばれ、発生したラジカルにより連鎖的に重合反応が生起し、硬化する。

（A）赤外線吸収剤としては、例えば、前述したサーマルポジタイプの感熱層に含有される上記光熱変換物質が挙げられるが、特にシアニン色素の具体例としては特開 2 0 0 1 - 1 3 3 9 6 9 号公報の [0 0 1 7] ~ [0 0 1 9] に記載されたものが挙げられ、（B）ラジカル発生剤としては、オニウム塩が挙げられ、好適に用いられるオニウム塩の具体例としては、特開 2 0 0 1 - 1 3 3 9 6 9 号公報の [0 0 3 0] ~ [0 0 3 3] に記載されたものが挙げられ、（C）ラジカル重合性化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上有する化合物から選ばれる。（D）バインダーポリマーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましく、水または弱アルカリ水に可溶性または膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。特にこれらの中で、ベンジル基またはア

リル基と、カルボキシ基とを側鎖に有する（メタ）アクリル樹脂が、膜強度、感度および現像性のバランスに優れており、好適である。（C）ラジカル重合性化合物および（D）バインダーポリマーに関しては同公報の〔0036〕～〔0060〕に詳しく記載された物が使用できる。その他の添加物としては、同公報の〔0061〕～〔0068〕に記載されている添加剤（例えば塗布性を良化するための界面活性剤）を加えることも好ましい。

【0143】

また、重合型のほかに、サーマルネガタイプの感熱層の一つとして、酸架橋型の層（酸架橋層）が好適に挙げられる。酸架橋層は、（E）光または熱により酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」という。）と、（F）発生した酸により架橋する化合物（以下、「架橋剤」という。）と、酸の存在下で架橋剤と反応しうる（G）アルカリ可溶性高分子化合物を含有する。赤外線レーザーのエネルギーを効率よく使用するため、酸架橋層には（A）赤外線吸収剤が配合される。（E）酸発生剤としては、光重合の光開始剤、色素類の光変色剤、マイクロレジスト等を使用されている酸発生剤等の、熱分解して酸を発生しうる化合物が挙げられる。（F）架橋剤としては、（i）ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基で置換された芳香族化合物、（ii）N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基またはN-アシルオキシメチル基を有する化合物、（iii）エポキシ化合物が挙げられる。（G）アルカリ可溶性高分子化合物としては、ノボラック樹脂、側鎖にヒドロキシアリール基を有するポリマー等が挙げられる。

【0144】

<無処理タイプ>

無処理タイプの感熱層は、熱可塑性微粒子ポリマー型、マイクロカプセル型、スルホン酸発生ポリマー含有型等のタイプがあり、本発明は特に印刷機上で現像する無処理タイプに好ましい。

熱可塑性微粒子ポリマー型は、（H）疎水性熱溶融性樹脂微粒子が（J）親水性高分子マトリックス中に分散され、露光部の熱により疎水性のポリマーが溶融し、互いに融着してポリマーによる疎水性領域、即ち、画像部を形成する。

（H）疎水性熱溶融性樹脂微粒子（以下、「微粒子ポリマー」という。）は、

微粒子ポリマー同士が熱により溶融合体するものが好ましく、表面が親水性で、湿し水等の親水性成分に分散する、親水性表面を有する微粒子ポリマーが好ましい。微粒子ポリマーとしては、Research Disclosure No. 33303 (1992年1月)、特開平9-123387号、同9-131850号、同9-171249号、同9-171250号の各公報、欧州特許出願公開第931, 647号明細書等に記載されている熱可塑性微粒子ポリマーが好適に挙げられる。具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール等のモノマーのホモポリマーもしくはコポリマーまたはそれらの混合物が挙げられる。中でも、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルを用いるのが好ましい。親水性表面を有する微粒子ポリマーは、微粒子を構成するポリマー自体が親水性であるもの、ポリマーの主鎖または側鎖に親水性基を導入して親水性を付与したもの等のポリマー自体が親水性であるもの；ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等の親水性ポリマー、親水性オリゴマーまたは親水性低分子化合物を、微粒子ポリマー表面に吸着させて表面を親水性化したものを包含する。微粒子ポリマーとしては、熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーがより好ましい。上記したような微粒子ポリマーは、(J) 親水性高分子マトリックス中に分散させることで、機上現像する場合には機上現像性が良好となり、更に感熱層自体の皮膜強度も向上する。

【0145】

マイクロカプセル型としては、特開2000-118160号公報に記載されているタイプや、特開2001-277740号公報に記載されているような熱反応性官能基を有する化合物を内包するマイクロカプセル型が好ましく挙げられる。

スルホン酸発生ポリマー含有型に用いられるスルホン酸発生ポリマーとしては、例えば、特開平10-282672号公報に記載されているスルホン酸エステル基、ジスルホン基またはsec-もしくはtert-スルホンアミド基を側鎖に有するポリマー等が挙げられる。

無処理タイプの感熱層に親水性樹脂を含有させることにより、機上現像性が良

好となるばかりか、感熱層自体の皮膜強度も向上する。また、親水性樹脂を架橋硬化させて、現像処理不要の平版印刷版原版を得ることができる。親水性樹脂としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、カルボキシメチル基等の親水基を有するものや、親水性のゾルゲル変換系結着樹脂が好ましい。親水性樹脂の具体例としては、上記した（J）親水性高分子マトリックスとして用いられる親水性樹脂として列挙したものが挙げられる。

中でも、ゾルゲル変換系結着樹脂が好ましい。

無処理タイプの感熱層には、光熱変換物質を添加することが必要である。光熱変換物質は、波長 7 0 0 n m 以上の光を吸収する物質であればよく、上記したサーマルポジタイプに用いられる染料と同様の染料が特に好ましい。

【 0 1 4 6 】

<バックコート層>

このようにして、平版印刷版用支持体上に、各種の画像記録層を設けて得られた平版印刷版原版の裏面には、必要に応じて、平版印刷版を重ねた場合における画像記録層の傷付きを防止するために、有機高分子化合物からなるバックコート層を設けることができる。

【 0 1 4 7 】

<塗布方法>

上記コンベンショナルタイプ、フォトポリマータイプ、サーマルタイプ、および無処理タイプの画像記録層形成液を上記平版印刷版用支持体の粗面化面に塗布する方法としては、コーティングロッドを用いる方法、エクストルージョン型コーターを用いる方法、スライドビードコーターを用いる方法等、従来公知の方法が使用でき、また公知の条件に従って行うことができる。

【 0 1 4 8 】

上記コンベンショナルタイプ、フォトポリマータイプ、サーマルタイプ、および無処理タイプの画像記録層形成液を塗布後のアルミニウム板を乾燥する装置としては、特開平 6 - 6 3 4 8 7 号公報に記載の、乾燥装置内にパスロールを配置し、上記パスロールで搬送しつつ乾燥するアーチ型ドライヤー、上下からノズル

によりエアーを供給し、ウェブを浮上させながら乾燥するエアードライヤー、高温に加熱された媒体からの輻射熱で乾燥する輻射熱ドライヤー、およびローラを加熱し、上記ローラとの接触による伝導伝熱により乾燥するローラドライヤー等がある。

【0149】

〔平版印刷版〕

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層に応じた種々の処理方法により、平版印刷版とされる。

一般には、像露光を行う。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプが挙げられる。レーザービームとしては、例えば、ヘリウム・ネオンレーザー（He-Neレーザー）、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマーレーザー、半導体レーザー、YAGレーザー、YAG-SHGレーザーが挙げられる。

上記露光の後、画像記録層がサーマルタイプ、コンベンショナルタイプおよびフォトリソタイプいずれかである場合は、露光した後、現像液を用いて現像して平版印刷版を得るのが好ましい。平版印刷版原版に用いられる好ましい現像液は、アルカリ現像液であれば特に限定されないが、有機溶剤を実質的に含有しないアルカリ性の水溶液が好ましい。また、アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有しない現像液を用いて現像することもできる。アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有しない現像液を用いて現像する方法については、特開平11-109637号公報に詳細に記載されており、該公報に記載されている内容を用いることができる。また、平版印刷版原版をアルカリ金属ケイ酸塩を含有する現像液を用いて現像することもできる。

【0150】

このようにして得られる平版印刷版は、耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れる。

【0151】

【実施例】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

1. 平版印刷版原版の作成

(実施例 1)

<アルミニウム板>

S i : 0 . 0 6 質量%、F e : 0 . 3 0 質量%、C u : 0 . 0 0 5 質量%、M n : 0 . 0 0 1 質量%、M g : 0 . 0 0 1 質量%、Z n : 0 . 0 0 1 質量%、T i : 0 . 0 3 質量%を含有し、残部はA l と不可避不純物のアルミニウム合金を用いて溶湯を調製し、溶湯処理およびろ過を行った上で、厚さ 5 0 0 m m、幅 1 2 0 0 m m の鋳塊を D C 鋳造法で作成した。表面を平均 1 0 m m の厚さで面削機により削り取った後、5 5 0 ℃で、約 5 時間均熱保持し、温度 4 0 0 ℃に下がったところで、熱間圧延機を用いて厚さ 2 . 7 m m の圧延板とした。更に、連続焼鈍機を用いて熱処理を 5 0 0 ℃で行った後、冷間圧延で、厚さ 0 . 2 4 m m に仕上げ、J I S 1 0 5 0 材のアルミニウム板を得た。このアルミニウム板を幅 1 0 3 0 m m にした後、以下に示す表面処理に供し、平版印刷版用支持体を得た。

【0 1 5 2】

<表面処理>

表面処理は、以下の (a) ~ (1) の各種処理を連続的に行うことにより行った。なお、各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行った。

(a) 機械的粗面化処理

図 1 に示したような装置を使って、比重 1 . 1 2 の、研磨剤 (パミス) と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的粗面化処理を行った。図 1 において、1 はアルミニウム板、2 および 4 はローラ状ブラシ、3 は研磨スラリー液、5、6、7 および 8 は支持ローラである。研磨剤の平均粒径は 4 0 μ m、最大粒径は 1 0 0 μ m であった。ナイロンブラシの材質は 6 \cdot 1 0 ナイロン、毛長は 5 0 m m、毛の直径は 0 . 3 m m であった。ナイロンブラシは ϕ 3 0 0 m m のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは 3 本使用した。ブラシ下部の 2 本の支持ローラ (ϕ 2 0 0 m m) の距離は 3 0 0 m m であった。ブラ

シローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して 7 kW プラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は 2 0 0 r p m であった。

【 0 1 5 3 】

(b) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板をカセイソーダ濃度 2 6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6 . 5 質量%、温度 7 0 °C の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を 1 0 g / m ² 溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

【 0 1 5 4 】

(c) デスマット処理

温度 3 0 °C の硝酸濃度 1 質量% 水溶液 (アルミニウムイオンを 0 . 5 質量% 含む。) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

【 0 1 5 5 】

(d) 電気化学的粗面化処理

6 0 H z の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 1 0 . 5 g / L 水溶液 (アルミニウムイオンを 5 g / L、アンモニウムイオンを 0 . 0 0 7 質量% 含む。)、液温 5 0 °C であった。交流電源波形は図 2 に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 T P が 0 . 8 m s e c、d u t y 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は図 3 に示すものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で 3 0 A / d m ²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 2 2 0 C / d m ² であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5 % を分流させた。

その後、スプレーによる水洗を行った。

【 0 1 5 6 】

(e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 2 6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6 . 5 質量%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を 6 0 °C で行い、アルミニウム板を $1 . 0 \text{ g} / \text{m}^2$ 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

【 0 1 5 7 】

(f) デスマット処理

温度 3 0 °C の硫酸濃度 1 5 質量%水溶液（アルミニウムイオンを 4 . 5 質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

【 0 1 5 8 】

(g) 電気化学的粗面化処理

6 0 H z の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸 7 . 5 g / L 水溶液（アルミニウムイオンを 5 g / L 含む。）、温度 3 5 °C であった。交流電源波形は図 2 に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 T P が 0 . 8 m s e c、d u t y 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は図 3 に示すものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で $2 5 \text{ A} / \text{d m}^2$ 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で $5 0 \text{ C} / \text{d m}^2$ であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5 % を分流させた。

その後、スプレーによる水洗を行った。

【 0 1 5 9 】

(h) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 2 6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6 . 5 質量%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を 3 2℃で行い、アルミニウム板を 0 . 5 g / m² 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

【 0 1 6 0 】

(i) デスマット処理

温度 6 0℃の硫酸濃度 2 5 質量%水溶液（アルミニウムイオンを 0 . 5 質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

【 0 1 6 1 】

(j) 陽極酸化処理

図 4 に示す構造の陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を行った。第一および第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度 1 7 0 g / L（アルミニウムイオンを 0 . 5 質量%含む。）、温度 3 8℃であった。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は 2 . 7 g / m² であった。

【 0 1 6 2 】

(k) 親水化処理

液温 2 0℃の 3 号ケイ酸ソーダの 1 質量%水溶液の処理槽の中に 1 0 秒間浸せきさせることで、親水化処理（アルカリ金属ケイ酸塩処理）を行った。その後、井水を用いたスプレーによる水洗を行った。

【 0 1 6 3 】

(1) 陽イオン含有水溶液処理

液温 2 0℃の酢酸 C e の 0 . 0 1 9 m o l / L 水溶液の処理槽の中に 1 0 秒間浸せきさせることで、陽イオン含有水溶液処理を行った。その後、井水を用いたスプレーによる水洗を行い、平版印刷版用支持体を得た。

【 0 1 6 4 】

上記で得られた平版印刷版用支持体上に、以下のようにして画像記録層を形成させて、平版印刷版原版を得た。

<画像記録層の形成>

平版印刷版用支持体上に、下記組成の下塗液を塗布し、80℃で15秒間乾燥し、塗膜（中間層）を形成させた。乾燥後の塗膜の被覆量は20mg/m²であった。

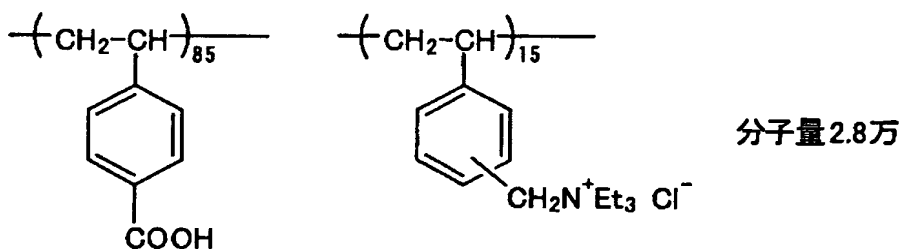
【0165】

<下塗液組成>

- ・下記高分子化合物 0.3g
- ・メタノール 100g
- ・水 1g

【0166】

【化1】



【0167】

更に、下記組成の感熱層塗布液Aを調製し、下塗りした平版印刷版用支持体に、この感熱層塗布液Aを乾燥後の塗布量（感熱層塗布量）が1.7g/m²になるよう塗布し、乾燥させて感熱層（サーマルポジタイプの画像記録層）を形成させ、平版印刷版原版を得た。

【0168】

<感熱層塗布液A組成>

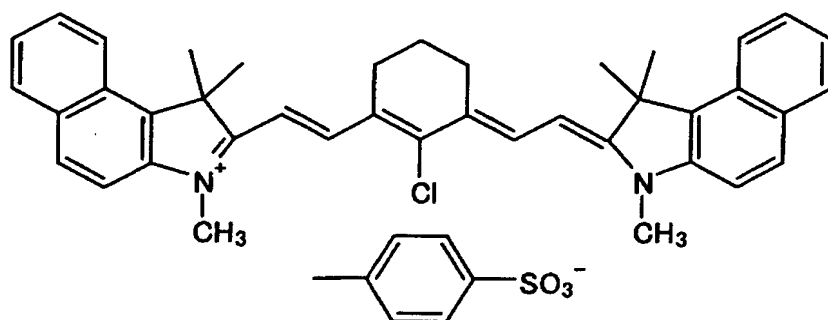
- ・ノボラック樹脂（m-クレゾール/p-クレゾール=60/40、重量平均分子量7,000、未反応クレゾール0.5質量%含有） 1.0g
- ・下記構造式で表されるシアニン染料A 0.1g
- ・テトラヒドロ無水フタル酸 0.05g

- ・ p - トルエンスルホン酸 0 . 0 0 2 g
- ・ エチルバイオレットの対イオンを 6 - ヒドロキシ - β - ナフタレンスルホン酸にしたもの 0 . 0 2 g
- ・ フッ素系界面活性剤（メガファック F - 1 7 7、大日本インキ化学工業社製） 0 . 0 5 g
- ・ メチルエチルケトン 1 2 g

【 0 1 6 9 】

【化 2】

シアニン染料 A



【 0 1 7 0 】

（実施例 2 ～ 1 6）

上記（1）における塩化合物の種類および陽イオン濃度を第 1 表に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様の方法により、各平版印刷版原版を得た。

【 0 1 7 1 】

（実施例 1 7）

上記（k）の代わりに、下記（m）を行い、上記（1）における塩化合物の種類および陽イオン濃度を第 1 表に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様の方法により、平版印刷版原版を得た。

（m）親水化処理（ポリビニルホスホン酸処理）

液温 5 0 °C のポリビニルホスホン酸の 1 質量 % 水溶液の処理槽の中に 1 0 秒間浸せきさせることで、親水化処理を行った。

【 0 1 7 2 】

(比較例 1)

上記 (k) および (1) を行わなかった以外は、実施例 1 と同様の方法により、平版印刷版原版を得た。

【0 1 7 3】

(比較例 2)

上記 (1) を行わなかった以外は、実施例 1 と同様の方法により、平版印刷版原版を得た。

【0 1 7 4】

(比較例 3 ~ 5)

上記 (1) における塩化合物の種類および陽イオン濃度を第 1 表に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様の方法により、各平版印刷版原版を得た。

【0 1 7 5】

2. 露光および現像処理

上記で得られた各平版印刷版原版に、下記の方法で画像露光および現像処理を行い、平版印刷版を得た。

(1) 平版印刷版原版を出力 5 0 0 mW、波長 8 3 0 n m ビーム径 1 7 μ m (1 / e²) の半導体レーザーを装備した C R E O 社製 T r e n n d S e t t e r 3 2 4 4 を用いて主走査速度 5 m / 秒、版面エネルギー量 1 4 0 m J / c m² で像露光した。

その後、非還元糖と塩基とを組み合わせた D - ソルビット / 酸化カリウム K₂ O よりなるカリウム塩 5 . 0 質量% およびオルフィン A K - 0 2 (日信化学社製) 0 . 0 1 5 質量% を含有する水溶液 1 L に C₁₂H₂₅N (C H₂ C H₂ C O O N a)₂ を 1 g 添加したアルカリ現像液を用いて現像処理を行った。現像処理は、上記アルカリ現像液を満たした自動現像機 P S 9 0 0 N P (富士写真フイルム (株) 製) を用いて、現像温度 2 5 ° C 、 1 2 秒の条件で行った。現像処理が終了した後、水洗工程を経て、ガム (F P - 2 W (1 : 1)) 等で処理して、製版が完了した平版印刷版を得た。

【0 1 7 6】

3. 平版印刷版の評価

上記で得られた平版印刷版の耐汚れ性を下記の方法で評価した。

三菱ダイヤ型 F 2 印刷機（三菱重工業社製）で、D I C - G E O S （ s ） 紅のインキを用いて印刷し、1 万枚印刷した後におけるブランケットの汚れを目視で観察し、耐通常汚れ性を評価した。

汚れがない方から順に 5 ～ 1 までの 5 段階評価とし、その数値で表した。

結果を第 1 表に示す。

【 0 1 7 7 】

（ 2 ） 耐 刷 性

小森コーポレーション社製のリスロン印刷機で、大日本インキ化学工業社製の D I C - G E O S （ N ） 墨のインキを用いて印刷し、ベタ画像の濃度が薄くなり始めたと目視で認められた時点の印刷枚数により、耐刷性を評価した。耐刷性に優れる場合は印刷枚数が多くなり、耐刷性に劣る場合は印刷枚数が少なくなる。

結果を第 1 表に示す。

【 0 1 7 8 】

【表 1】

第 1 表

	(k) 親水化処理	(l) 陽イオン含有水溶液処理		耐刷性 (万枚)	耐汚れ性
		塩化合物	陽イオン濃度 (mol/L)		
比較例 1	—	—		6.0	1
比較例 2	シリケート処理	—		3.0	5
比較例 3	シリケート処理	硝酸セシウム	0.001	3.3	5
比較例 4	シリケート処理	硝酸カリウム	0.001	3.1	5
比較例 5	シリケート処理	酢酸 Ce	0.04	5.8	2
実施例 1	シリケート処理	酢酸 Ce	0.019	5.6	4
実施例 2	シリケート処理	酢酸 Ce	0.01	5.6	5
実施例 3	シリケート処理	酢酸 Ce	0.001	5.5	5
実施例 4	シリケート処理	クエン酸第二鉄	0.001	5.5	5
実施例 5	シリケート処理	硝酸クロム	0.001	5.8	5
実施例 6	シリケート処理	硝酸ストロンチウム	0.001	6.2	4
実施例 7	シリケート処理	硝酸パラジウム	0.001	6.1	4
実施例 8	シリケート処理	硝酸ニッケル	0.001	5.4	5
実施例 9	シリケート処理	塩化カルシウム	0.001	6.2	4
実施例 10	シリケート処理	塩化チタン	0.001	6.1	4
実施例 11	シリケート処理	硫酸バナジウム	0.001	5.8	5
実施例 12	シリケート処理	臭化マンガン	0.001	4.4	4
実施例 13	シリケート処理	硫酸亜鉛	0.001	5.7	4
実施例 14	シリケート処理	硫酸ニッケル	0.001	5.8	4
実施例 15	シリケート処理	塩化クロム	0.001	5.3	4
実施例 16	シリケート処理	硫酸銅	0.001	4.9	4
実施例 17	ポリビニルホスホン酸処理	酢酸 Ce	0.002	5.6	5

【0179】

第 1 表中、「—」は該当する処理を行わなかったことを表す。

【0180】

第 1 表から明らかなように、二価または多価陽イオンを 0.0001 mol/L 以上 0.02 mol/L 未満の濃度で含有する水溶液により処理して得られる本発明の平版印刷版用支持体を用いた本発明の平版印刷版原版（実施例 1～17）は、画像記録層が赤外線吸収剤を含有するものであっても、インキ払い性（耐汚れ性）および耐刷性のいずれにも優れることが分かる。

これに対して、陽イオン含有水溶液処理を行わない場合（比較例 1 および 2）、1 価の陽イオンを用いた場合（比較例 3 および 4）、および、陽イオン含有水

溶液の陽イオン濃度が高い場合（比較例 5）は、インキ払い性（耐汚れ性）および耐刷性のいずれか一方に劣る。

【 0 1 8 1 】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明の平版印刷版用支持体を用いれば、耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れる平版印刷版原版を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の平版印刷版用支持体の作成における機械粗面化处理に用いられるブラシグレイニングの工程の概念を示す側面図である。

【図 2】 本発明の平版印刷版用支持体の作成における電気化学的粗面化处理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

【図 3】 本発明の平版印刷版用支持体の作成における交流を用いた電気化学的粗面化处理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

【図 4】 本発明の平版印刷版用支持体の作成における陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。

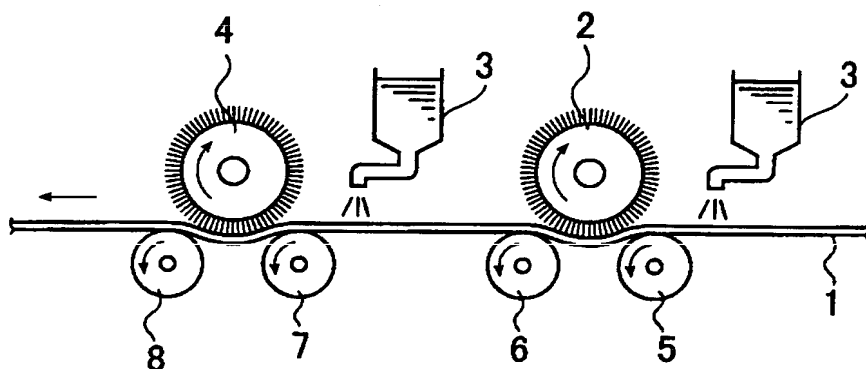
【符号の説明】

- 1 アルミニウム板
- 2、4 ローラ状ブラシ
- 3 研磨スラリー液
- 5、6、7、8 支持ローラ
- 1 1 アルミニウム板
- 1 2 ラジアルドラムローラ
- 1 3 a、1 3 b 主極
- 1 4 電解処理液
- 1 5 電解液供給口
- 1 6 スリット
- 1 7 電解液通路
- 1 8 補助陽極
- 1 9 a、1 9 b サイリスタ

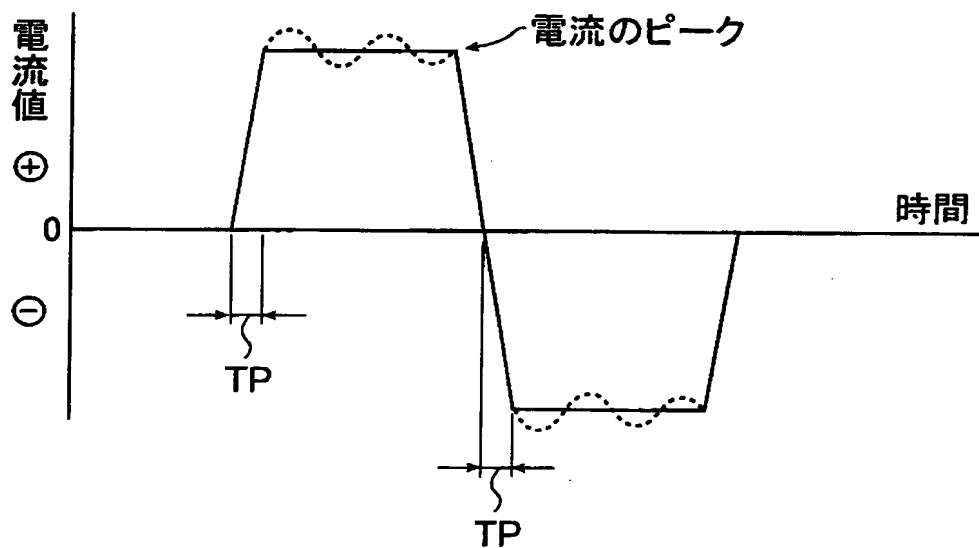
- 2 0 交流電源
- 4 0 主電解槽
- 5 0 補助陽極槽
- 4 1 0 陽極酸化処理装置
- 4 1 2 給電槽
- 4 1 4 電解処理槽
- 4 1 6 アルミニウム板
- 4 1 8、4 2 6 電解液
- 4 2 0 給電電極
- 4 2 2、4 2 8 ローラ
- 4 2 4 ニップローラ
- 4 3 0 電解電極
- 4 3 2 槽壁
- 4 3 4 直流電源

【書類名】 図面

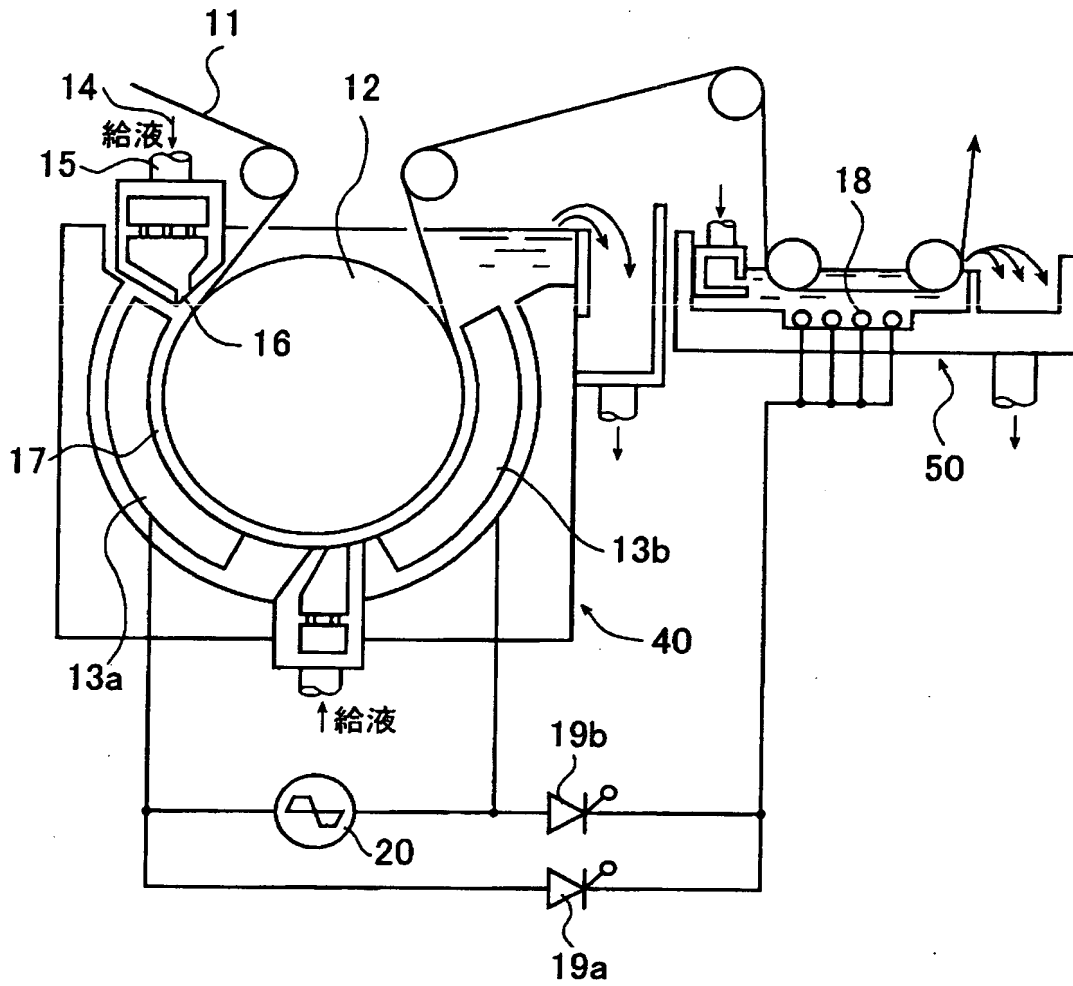
【図 1】



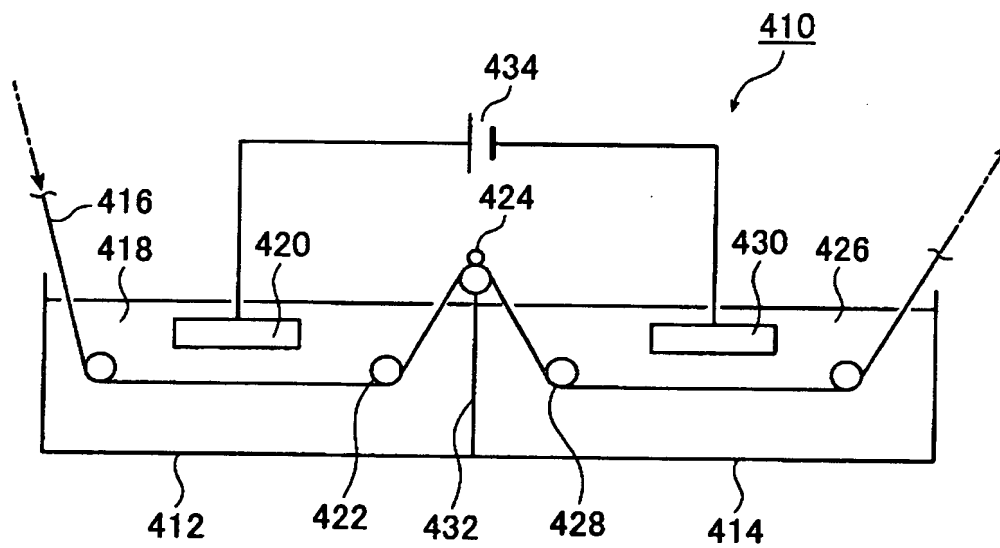
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】本発明は、平版印刷版としたときの耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れる、平版印刷版原版に用いられる平版印刷版用支持体、および、その製造方法の提供。

【解決手段】1種または2種以上の二価または多価陽イオンを 0.0001 mol/L 以上 0.02 mol/L 未満の濃度で含有する水溶液により処理することを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法、および、それにより得られる平版印刷版用支持体。

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社